रसायन विज्ञान

कक्षा XI-XII

भाग II

(खंड II : अनुभाग I)

रसायन विज्ञान

उच्चतर माध्यमिक विद्यालयों के लिए पाठ्यपुस्तक

कक्षा XI-XII

भाग II

(खंड II : अनुभाग I)

राष्ट्रीय शैक्षिक अनुसंधान और प्रशिक्षण परिषद्

प्राक्कथन

यह पुस्तक, **रसायन विज्ञान, भाग II**, 10+2 शिक्षा प्रणाली के अंतर्गत कक्षा XII के लिए तैयार की गई है। कक्षा XI के लिए तैयार की गई इसके साथ की पुस्तक पहले ही छप चुकी है। यह पाठ्यपुस्तक दो खण्डों में छप रही है और दो उपसत्रीय पाठ्यक्रम, उपसत्र तृतीय तथा चतुर्थ, की शिक्षा उपलब्ध करा सकेगी। इस पुस्तक की मुख्य विशिष्टता इसकी कार्यात्मकता, संकल्पनात्मक स्पष्टता एवं विषय-विधि उन सभी विद्यार्थियों के लिए उपयुक्त होगी जो व्यावसायिक एवं शैक्षणिक पाठ्यक्रमों में उच्चतर शिक्षा ग्रहण करेंगे।

इस पाठ्यपुस्तक के लिए सामान्य निर्देश रसायन शास्त्र के सम्पादक-मंडल द्वारा तैयार किये गए हैं जिसमें प्रो० आर० सी० मेहरोत्रा (अध्यक्ष), प्रो० सी० एन० आर० राव, प्रो० आर० पी० रस्तोगी, प्रो० पी० गोपालारमन, प्रो० ए० एन० बोस (संयोजक), प्रो० (श्रीमती) शक्ति आर० अहमद, डा० आर० डी० शुक्ल तथा श्री आर० जोशी सम्मिलित थे। इनके सहयोग एवं सहायता के लिए परिषद् आभारी है।

यह पाठ्यपुस्तक एक लेखक-दल द्वारा लिखी गयी, जिसमें प्रो० ए० एन० बोस, प्रो० सी० एन० आर० राव, प्रो० आर० पी० रस्तोगी, प्रो० पी० गोपालारमन, प्रो० आर० डी० दुआ, डा० वी० डी० खोसला, डा० के० वी० साने, डा० आर० डी० शुक्ल तथा डा० पूरन चन्द सम्मिलित थे। पुस्तक का संपादन डा० आर० डी० शुक्ल तथा डा० पूरन चन्द ने प्रो० ए० एन० बोस के सहयोग से किया। मैं सभी लेखकों एवं संपादकों का आभारी हूँ जिन्होंने पुस्तक के इस कार्य को अपने हाथ में लिया और अल्प समय में ही बड़े सुचारु रूप से पूर्ण किया।

पुस्तक के सुधार हेतु हम सभी सुझावों का स्वागत करेंगे।

शिव कुमार मित्र

निदेशक

राष्ट्रीय शैक्षिक अनुसंधान और

प्रशिक्षण परिषद्

नई दिल्ली

अक्टूबर 1978

प्रस्तावना

10+2 शिक्षा प्रणाली के अन्तर्गत, +2 चरण के लिए रसायन विज्ञान का पाठ्यक्रम अनेक विषय-विशेषज्ञों द्वारा तैयार किया गया जिससे कि यह पाठ्यक्रम हमारी परिस्थितियों के अनुरूप तथा अर्थपूर्ण हो सके। कक्षा XI तथा XII के +2 चरण का सम्पूर्ण पाठ्यक्रम चार उपसत्रों में विभाजित किया गया यद्यपि उपसत्रीय प्रणाली अभी सही रूप में कार्यान्वित होनी है। +2 चरण के रसायन विज्ञान के इस पाठ्यक्रम को, सामान्य शिक्षा के माध्यमिक स्तर तथा शैक्षिक योग्यता के उच्चतर स्तर के कालेज पाठ्यक्रम एवं व्यावसायिक पाठ्यक्रमों के बीच एक सेतु-पाठ्यक्रम के रूप में माना जा सकता है। +2 चरण के इस पाठ्यक्रम के अंत में, विद्यार्थी अपनी इच्छा के अनुसार किसी उपयुक्त व्यावसायिक या शैक्षिक वृत्ति का चयन करने के योग्य होंगे। अतः, शिक्षा पाठ्यक्रम अभिकल्पकों तथा पुस्तक लेखकों के लिए पाठ्यक्रम की अभिकल्पना करना तथा पुस्तक को इस ढंग से लिखना कि वह +2 चरण के पश्चात् अनेक प्रकार के विविध पाठ्यक्रमों की आवश्यकताओं के अनुकूल हो, वास्तव में बहुत ही कठिन कार्य था। फिर भी, इस दिशा में रचनात्मक प्रयास किया गया है। हम पहले इस पाठ्यपुस्तक के भाग I को तैयार कर चुके हैं जो कक्षा XI के विद्यार्थियों के दो उपसत्रीय पाठ्यक्रम के लिए निर्दिष्ट है।

पाठ्यपुस्तक का प्रस्तुत भाग II, जो कक्षा XII के विद्यार्थियों के लिए है, उसी विधि के अनुरूप तैयार किया गया है, जो हमने कक्षा XI की पुस्तक के लिए चुनी है। इस पुस्तक में या तो भाग I में दिए गए एककों को विस्तारपूर्वक वर्णित किया गया है, जैसे **परमाणुओं के विषय में अधिक अध्ययन, द्रव्य अवस्था के विषय में अधिक अध्ययन, रासायनिक ऊर्जा गतिकी के विषय में अधिक अध्ययन, विद्युत रसायन के विषय में अधिक अध्ययन**, या उच्चतर जटिलता की नई संकलपनाओं से सम्बन्धित एककों को सम्मिलित किया गया है जो इस आयु वर्ग के विद्यार्थियों की बौद्धिक योग्यता के अनुकूल हैं। पाठ्यपुस्तक के भाग I के समान, भाग II में भी रसायन विज्ञान को एकीकृत (unified) विषय के रूप में प्रस्तुत करने का प्रयास किया गया है। विषय का अकार्बनिक, कार्बनिक तथा भौतिक रसायन में परम्परागत वर्गीकरण नहीं किया गया है। पुस्तक के प्रारम्भ में व्यक्त किए गए (भाग I तथा II, दोनों के प्रथम कुछ एककों में वर्णित) रासायानिक सिद्धान्तों का पाठ्यपुस्तक में शुरू से अंत तक उपयोग किया गया है। किसी उचित शिक्षण एवं ज्ञानार्जन क्रम को ध्यान में रखते हुए हमने एककों को विशेष अनुक्रम में प्रस्तुत किया है। किसी वस्तु को पढ़ाते समय अध्यापक स्वयं अपनी इच्छानुसार अनुक्रम को चुनने के लिए स्वतंत्र हैं। परन्तु, विषय के किसी एकीकृत या सम्मिलित अध्ययन में स्वतंत्रता किसी अ-संघटित (भौतिक, अकार्बनिक तथा कार्बनिक) अध्ययन की अपेक्षा कम है क्योंकि अधिकांश वैचारिक रचनाओं का अनिवार्य रूप से पहले अध्ययन करना चाहिए। ऐसा समझा जाता है कि इस पाठ्यपुस्तक (भाग II) में दिए गए एकक तथा इसके साथ की दूसरी पाठ्यपुस्तक (भाग I) में दिए गए एकक, सामूहिक रूप

से, रसायन विज्ञान के विविध पहलुओं का अच्छा परिचय प्रदान करेंगे तथा उसकी उपयोगिता पर प्रकाश डालेंगे।

पाठ्यपुस्तक के इस भाग II में 21 एकक हैं। इन एककों को सरल संदर्भ के लिए आगे परिच्छेदों तथा उप-परिच्छेदों में विभाजित किया गया है। जैसा कि हम जानते हैं, ये एकक मुख्यतया शैक्षिक धारा के लिए हैं परन्तु इनमें से कुछ एकक सम्भवतः शैक्षिक धारा से व्यावसायिक धारा में प्रवेश हेतु सेतु-एककों के रूप में कार्य कर सकेंगे तथा कुछ एकक व्यावसायिक धारा के लिए लाभप्रद हो सकेंगे।

हमने विचारों के औपचारिक गणितीय परिणामों पर अधिक महत्व नहीं दिया है परन्तु विवेचन के अन्तर्गत जिस प्रकार से चर सम्बन्धित हैं, उस ज्ञान को विकसित करने का प्रयत्न किया है। भाग I की भाँति, भाग II में भी 'एस आई मात्रकों' का व्यापक रूप से उपयोग किया गया है तथा अधिकांश भौतिक नियतांक मोल के रूप में या मोल को संदर्भ मानकर व्यक्त किए गए हैं। हमने पहले ही भाग I में एस आई मात्रकों, भौतिक नियतांकों तथा रूपान्तरण गुणकों के परिशिष्ट लगा दिए हैं। कुछ अधिक नियतांक तथा लघुगुणक युक्त परिशिष्ट इस पुस्तक के अंत में दिए गए हैं। प्रत्येक एकक के अंत में प्रश्न विद्यार्थियों की ज्ञान वृद्धि एवं उसमें परिमार्जन में सहायता देने के लिए दिए गए हैं।

पुस्तक के प्रथम अवलोकन पर ऐसा प्रतीत होगा कि एक शैक्षिक वर्ष में जितनी विषय-वस्तु की अपेक्षा की जाती है, उससे कुछ अधिक इसमें दी गई है। हम अनुभव करते हैं कि इससे कुछ विशेष लाभ हैं। हो सकता है कि दसवर्षीय स्कूल की सामान्य शिक्षा के पश्चात् विद्यार्थियों को, जो +2 चरण में प्रवेश करते हैं, रसायन विज्ञान का पर्याप्त ज्ञान न हो। अतः अनेक दृष्टान्तों में, विषय-वस्तु को बिलकुल मूल सिद्धांत से विकसित करने का निश्चय किया गया है। कुछ विशिष्ट क्षेत्र जैसे, परमाणु एवं अणु संरचना, द्रव्य की अवस्थाएँ, नाभिकीय रसायन, जैव-रसायन के क्षेत्र अधिक अंतर्विषयी (interdisciplinary) प्रकृति के हैं। इनमें से कुछ भौतिकी के पाठ्यक्रम में वर्णित किए गए हैं तथा कुछ दूसरों का जीव विज्ञान के क्षेत्र में व्यापक अनुप्रयोग है। फिर भी, ऐसे कुछ क्षेत्रों में रासायनिक पहलुओं के अध्ययन पर अधिक बल दिया गया है और ऐसे एककों में विषय को दोहराया नहीं गया है। उदाहरणस्वरूप, नाभिकीय विखंडन तथा नाभिकीय संगलन को, जो +2 चरण के भौतिक पाठ्यक्रम में दिए गए हैं, इस पुस्तक में सम्मिलित नहीं किया गया है।

जैसा कि पहले बताया जा चुका है, प्रथम कुछ एककों में रसायन विज्ञान के मूल सिद्धान्तों पर विचार किया गया है जो तत्वों तथा उनके यौगिकों के गुणों का अध्ययन करने में उपयोगी हैं। सभी तत्वों का समान रूप से विवरण देना असम्भव है, अतः किसी निश्चित ग्रुप के केवल कुछ चुने हुए तत्वों का ही विस्तारपूर्वक वर्णन किया गया है। कार्बन यौगिक का अध्ययन अभिलक्षकीय समूहों (functional groups) पर आधारित है। इस पुस्तक के अंतिम दो एकक 'जैव रसायन', तथा 'मानव की सेवा में रसायन' मुख्यतया रसायन विज्ञान के अनुप्रयोग से सम्बन्ध रखते हैं। रसायन विज्ञान किस प्रकार मानव की सेवा करता है, इस तथ्य को वास्तविक रूप देने के लिए अनेक अनुप्रयोगों का उदाहरण सहित उल्लेख करने का प्रयास किया गया है। चूँकि अंतिम दो एककों का वर्णन कार्बन यौगिकों के अध्ययन से सम्बन्धित एककों के बाद किया गया है; ऐसा समझा गया है कि विद्यार्थियों को इन एककों में दी गई तथ्यात्मक जानकारी को समझने के लिए कठिनाई नहीं होगी। फिर भी, हम विद्यार्थियों से यह आशा नहीं करते हैं

कि वे इन एककों में दिए गए सभी यौगिकों के जटिल संरचनात्मक सूत्रों को स्मरण करने तथा दोहराने में समर्थ होंगे। निःसंदेह, विद्यार्थी जीवित तंत्रों में कार्बनिक अणुओं की जटिलता को समझने तथा पहचानने के योग्य होंगे। हम आशा नहीं करते हैं कि परीक्षा में ऐसे जटिल अणुओं के रचनात्मक सूत्रों पर आधारित प्रश्न पूछे जाएँगे।

हमारी ओर से पुस्तक को अधिक सरल एवं रोचक ढंग से प्रस्तुत करने का पूरा प्रयास रहा है। व्यावसायिक तथा शैक्षिक पाठ्यक्रमों के लिए पर्याप्त तथा उपयुक्त आधार प्रदान करने के लिए अपने दायित्व को पूर्ण रूप से जानते हुए भी हमने उन संकल्पनाओं को सम्मिलित किया है जिनको विद्यार्थी सरलता से समझ लेंगे। हमने हमेशा अपने आप से बारम्बार एक ही प्रश्न पूछा : "वह क्या है जिसकी विद्यार्थी को आवश्यकता होती है तथा वह रसायन विज्ञान के अध्ययन में आने वाले मूल पाठ से प्राप्त करेगा ?" इस प्रयास में हम कहाँ तक सफल हुए हैं, यह केवल अनुभवी अध्यापक तथा विद्यार्थी ही हमको बता सकेंगे।

यह सत्य है कि इस पुस्तक को तैयार करने के लिए हमारे पास समय बहुत ही कम था और हमारे पूरे प्रयास के बावजूद भी पुस्तक में अनेक त्रुटियाँ हो सकती हैं जिसका उत्तरदायित्व उन लोगों पर होगा जिन्होंने इसका अंतिम संपादन किया। पुस्तक के सुधार हेतु हम शिक्षण कार्य में लगे अध्यापकों के रचनात्मक सुझावों का स्वागत करेंगे।

हम डा० कृष्णमोहन पंत, श्रीमती (डा०) कमलेश मित्तल तथा श्री सुखवीर सिंह के प्रति अपना आभार प्रकट करते हैं जिन्होंने इस पुस्तक के छपने में अपना सहयोग प्रदान किया। हम उन अध्यापकों के सुझावों तथा परामर्शों को भी स्वीकार करते हैं जिन्होंने 'पुनरावलोकन कार्य शिविर' में लगभग समस्त पाण्डुलिपि को पढ़ा है।

नई दिल्ली
जून, 1978

—लेखकगण

विषय सूची

एकक 12

उत्कृष्ट गैस (p^6 तत्व)

(The Noble Gases—p^6 Elements)

गैसीय तत्व, हीलियम, निऑन, आर्गन, क्रिप्टॉन, जीनॉन तथा रेडॉन आवर्त सारणी में शून्य ग्रुप का निर्माण करते हैं। पृथ्वी पर इनकी अल्प बहुलता के कारण, इनको **दुर्लभ गैस** कहा गया है, तथा रासायनिक अक्रियता के कारण, इनको **अक्रिय** या **उत्कृष्ट** गैस कहा गया है। यह खोज की जा चुकी है कि इनमें से कुछ गैसें उपयुक्त परिस्थितियों में यौगिक बनाती हैं। इस खोज के पश्चात् हम इनको अक्रिय गैस नहीं मानते हैं। हीलियम के सिवाय, इन सभी के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास में np^6 संवृत कोश होता है। हीलियम का $1s^2$ विन्यास होता है। इलेक्ट्रॉनिक विन्यास, सामान्य रासायनिक अभिक्रियाओं में, उनकी उच्च रासायनिक अक्रियता का स्पष्टीकरण करते हैं।

12.1 प्राप्ति

रेडॉन के अतिरिक्त, सभी उत्कृष्ट गैसें वायुमंडल में उपस्थित हैं। शुष्क वायु में उत्कृष्ट गैसों की आपेक्षिक प्रतिशतता सारणी 12.1 में दी गई है।

सारणी 12.1

शुष्क वायु में शून्य ग्रुप तत्वों की आपेक्षिक बहुलता

तत्व	संकेत	प्रतिशतता
हीलियम	He	5.2×10^{-4}
निऑन	Ne	1.8×10^{-3}
आर्गन	Ar	9.3×10^{-1}
क्रिप्टान	Kr	1.1×10^{-4}
जीनॉन	Xe	8.7×10^{-6}
रेडॉन	Rn	—

[illegible], थोरियम [illegible] (कुछ विशिष्ट पेट्रोलियम उत्पादन क्षेत्रों से उत्सर्जित गैस) में 10% तक [illegible] है। यह विशिष्ट रेडियोऐक्टिव तत्वों के विघटन से भी उत्पन्न होती है तथा कुछ यूरेनियम खनिजों में भी पाई जाती है।

रेडॉन रेडियम तत्व के रेडियोऐक्टिव क्षय से उत्पन्न होती है।

12.2 उत्कृष्ट गैसों की खोज

सन् 1785 में कैवेन्डिश (Cavendish) ने देखा कि जब वायु को ऑक्सीजन की अधिकता में स्फुलिंग किया गया तथा अवशोषित ऑक्सीजन को निष्कासित किया गया तो थोड़ी सी अवशेष गैस बाकी रही जिसने नाइट्रोजन या किसी दूसरे तत्व के साथ संयोग नहीं किया। सन् 1895 तक इस खोज पर गम्भीर रूप से कोई ध्यान नहीं दिया गया। उसी वर्ष, रैले (Rayleigh) नामक वैज्ञानिक ने ज्ञात किया कि वायुमंडल से प्राप्त नाइट्रोजन का घनत्व 1.25718 था, जबकि रासायनिक स्रोत से प्राप्त नाइट्रोजन का घनत्व केवल 1.25207 था। वायु से प्राप्त नाइट्रोजन को गर्म मैग्नीशियम के ऊपर कई बार प्रवाहित करके रैम्जे (Ramsay) ने अवशेष गैस की बहुत थोड़ी मात्रा प्राप्त की। इस गैस का स्पेक्ट्रमी परीक्षण करने पर प्राप्त गैस एक नई गैस पाई गई जो नाइट्रोजन से भिन्न थी। इसकी अक्रियता के आधार पर इसको आर्गन (जिसका अर्थ है अक्रिय) नाम दिया गया। लॉकयेर (Lochyer) ने सर्वप्रथम हीलियम को सौरमंडल में स्पेक्ट्रमिती रूप से अभिज्ञात किया। बाद में कुछ विशिष्ट रेडियोऐक्टिव खनिजों से उत्सर्जित गैस में यह गैस पाई गई।

यह खोज निकाला गया कि वायुमंडलीय वायु उत्कृष्ट गैसों के लिए मुख्य स्रोत है। इस खोज के पश्चात्, द्रव वायु का सम्पूर्ण प्रभाजन किया गया जिससे निऑन, क्रिप्टॉन तथा जीनॉन गैसों की खोज हुई।

रेडॉन की पहचान रेडियम के विघटन-उत्पाद के रूप में की गई।

12.3 गुण

उत्कृष्ट गैसों के बाह्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास तथा गुणों में सामान्य प्रवृत्तियां सारणी 12.2 में दी गई हैं।

सारणी 12.2

उत्कृष्ट गैसों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास तथा सामान्य प्रवृत्तियां

तत्व	परमाणु संख्या	बाह्य इलेक्ट्रॉनिक विन्यास	$\Delta H_{संगलन}$ (कि जू मोल$^{-1}$)	$\Delta H_{वाष्पन}$ (कि जू मोल$^{-1}$)	आयनन ऊर्जा (कि जू मोल$^{-1}$)	क्वथनांक (के)	गलनांक (के)	वान्डर वाल्स त्रिज्या (ऐंग्स्ट्रॉम)
He	2	$1s^2$	0.02	0.084	2372	—	—	—
Ne	10	$2s^22p^6$	0.33	1.77	2081	27	24	1.31

Ar	18	$3s^2 3p^6$	1.18	6.5	1520	87	84	1.74
Kr	36	$4s^2 4p^6$	1.64	9.0	1350	121	116	1.89
Xe	54	$5s^2 5p^6$	2.3	12.6	1170	166	161	2.10
Rn	86	$6s^2 6p^6$	2.9	16.4	1040	211	202	2.15

ये सभी एक परमाणुक रंगहीन, स्वादहीन गैस हैं। ये जल में अल्पविलेय हैं। इनके गलनांक एवं क्वथनांक निम्न होते हैं। उत्कृष्ट गैसों में अंतरा-परमाणुक बल बहुत ही दुर्बल हैं। ग्रुप का प्रथम सदस्य होने के कारण, हीलियम कुछ असामान्य गुण प्रदर्शित करती है। अतः, हीलियम को यदि 1 ऐट्मौस्फियर दाब पर 2.2 के ताप तक ठंडा किया जाय तो, द्रव हीलियम जिसको हीलियम-I कहते हैं, हीलियम-II में बदल जाती है जो असामान्य भौतिक गुण प्रदर्शित करती है।

रेडॉन के अतिरिक्त, सभी उत्कृष्ट गैसों को द्रव वायु के प्रभाजन द्वारा प्राप्त किया जा सकता है।

12.4 उपयोग

उत्कृष्ट गैसें, वेल्डिग (welding) तथा कटान (cutting) में अक्रिय वायुमंडल प्रदान करने के लिए, विद्युत बल्बों के अन्दर भरने में तथा धातु-कर्मीय अभिक्रियाओं में व्यापक रूप से उपयोग की जाती हैं। द्रव अवस्था में ये गैसें अत्यन्त निम्न ताप उत्पन्न करने के लिए भी इस्तेमाल की जाती हैं।

हीलियम अपने हल्केपन तथा अज्वलनशीलता के कारण, वायुयानों तथा प्रेक्षण-गुब्बारों को भरने के लिए उपयोग की जाती है। नाइट्रोजन-ऑक्सीजन मिश्रण की तुलना में, हीलियम-ऑक्सीजन मिश्रण, समुद्रों में गहराई तक जाने वाले तैराकों द्वारा इस्तेमाल किये जाते हैं। हीलियम, नाइट्रोजन की अपेक्षा रक्त में बहुत कम घुलनशील है। यह बंक (bends) को रोकता है। जब गोताखोर समुद्र की भीतरी सतह से ऊपर की ओर आता है, तो उसकी रक्त शिराओं से नाइट्रोजन बुलबुलों के रूप में निकलती है। इसके कारण उत्पन्न दर्द को बंक कहते हैं।

निऑन, आर्गन तथा जीनॉन का उपयोग प्रकाशीय सजावटों तथा विज्ञापनों के लिए रंगीन विसर्जन नलिकाओं को भरने में किया जाता है। रेडियम द्वारा केन्सर के उपचार में, रेडॉन एक सक्रिय मध्यवर्ती है।

12.5 उत्कृष्ट गैसों के यौगिक

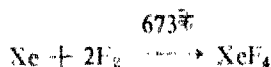
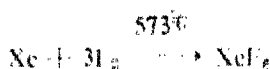
उत्कृष्ट गैसें अपनी उच्च आयनन ऊर्जाओं तथा संवृत कोश इलेक्ट्रॉनिक विन्यास के कारण, दूसरे तत्वों के समान यौगिक नहीं बनाती हैं।

यह देखा गया कि ऑक्सीजन को प्लैटिनम हेक्साफ्लुओराइड के साथ अभिक्रिया करने पर, हेक्साफ्लुओरो प्लैटिनेट $O_2^+[PtF_6]^-$ निर्मित हुआ। जीनॉन तथा ऑक्सीजन की प्रथम आयनन ऊर्जाओं के मान समान होने के कारण, यह सोचा गया कि जीनॉन भी समान प्रकार का उत्पाद बना सकती है। यह भविष्यवाणी बार्टलेट (Bartlett) ने सन् 1962 में जीनॉन का यौगिक $Xe^+PtF_6^-$ बनाकर प्रमाणित की। इस खोज से दूसरे उत्कृष्ट गैसों के यौगिकों का पता लगाने की प्रेरणा मिली।

इसके तुरन्त बाद ही, जीनॉन के फ्लुओरीन के साथ अनेक यौगिक विरचित किए गए।

$$Xe + 3F_2 \xrightarrow{573\text{के}} XeF_6$$

$$Xe + 2F_2 \xrightarrow{673\text{के}} XeF_4$$

$$Xe + F_2 \xrightarrow{\text{मर्करी आर्क में प्रकाश}} XeF_2$$

इन यौगिकों में आबन्धन सहसंयोजक है। इसमें इलैक्ट्रॉन का, जीनॉन परमाणु के p-स्तर से खाली d-स्तर तक उन्नयन होता है। अत्यधिक उच्च विद्युत-ऋणात्मक फ्लुओरीन जीनॉन परमाणुओं में इलैक्ट्रॉनों के इस प्रकार के उन्नयन को प्रेरित करती है।

जीनॉन डाइफ्लुओराइड का अणु रैखिक है जबकि जीनॉन टेट्राफ्लुओराइड एक वर्ग समतली अणु होता है (चित्र 12.1)।

चित्र 12.1 XeF_2 तथा XeF_4 अणुओं की संरचनाएँ

आर्गन, क्रिप्टॉन तथा जीनॉन उत्कृष्ट गसों को जब जल के साथ संपीडित किया जाता है, हाइड्रेट बनते हैं जिनमें प्रत्येक उत्कृष्ट गैस-परमाणु के लिए जल के 6 अणु होते हैं। ऐसा माना गया है कि इन यौगिकों में उत्कृष्ट गैस के परमाणु जल अणुओं के जाल में फंस जाते हैं। जल अणु हाइड्रोजन बन्धन द्वारा आपस में बन्धित रहते हैं। ऐसे यौगिकों को **आवेष्टन (enclosure) यौगिक** या **क्लेथ्रेट (पंजर) यौगिक** कहा जाता है।

प्रश्न

12.1 उत्कृष्ट गैस सामान्य तथा रासायनिक रूप से अक्रिय क्यों हैं ?

12.2 उत्कृष्ट गैसों के वाह्य इलैक्ट्रॉनिक विन्यास रासायनिक बन्धन के लिए कुंजी के रूप में कार्य करते हैं। इस कथन को समझाइए।

12.3 उत्कृष्ट गैसों के पृथक्करण के बारे में विवरण दीजिए।

12.4 उत्कृष्ट गैसों के मुख्य उपयोग क्या हैं ?

12.5 जीनॉन फ्लुओराइडों के निर्माण को आप कैसे समझा सकते हैं ? XeF_2 तथा XeF_4 अणुओं की संरचना बताइए।

12.6 आवर्त सारणी के शून्य ग्रुप में उत्कृष्ट गैसों के अन्तर्वेशन को आप किस प्रकार उचित सिद्ध करेंगे।

12.7 शून्य ग्रुप के तत्वों को अब 'अक्रिय गैस' क्यों नहीं कहा जाता ?

12.8 जीनॉन एवं ब्रोमीन, तथा आर्गन एवं फ्लुओरीन जीनॉन फ्लुओराइडों के समान यौगिक क्यों नहीं बनाते हैं ?

(संकेत : विद्युत-ऋणात्मकता अन्तर तथा इलेक्ट्रॉनों के उन्नयन की सम्भावनाएँ यहाँ पर सहायक नहीं हैं।)

धातुकर्मीय प्रचालन

(Metallurgical Operations)

आवर्त सारणी में, तत्व मोटे तौर पर दो मुख्य प्रकार के होते हैं : धातु तथा अधातु। प्रथम प्रकार के तत्व आयनन ऊर्जा, इलेक्ट्रॉन-बंधुता तथा विद्युत-ऋणात्मकता के न्यून मानों द्वारा अभिलक्षित किये जाते हैं, जबकि दूसरे प्रकार के तत्वों के लिए ये मान काफी उच्च होते हैं। धातुओं की प्राप्ति तथा उपलब्धि अधिकतर उनके गुणों पर निर्भर करती है।

13.1 धातुओं की प्राप्ति

धातुओं की अभिक्रियाशीलता व्यापक रूप से भिन्न होती है। कुछ अन्-अभिक्रियाशील धातु प्रकृति में मुक्त अवस्था या प्राकृत रूप में पाये जाते है। स्वर्ण (गोल्ड) तथा प्लैटिनम प्रकृति में मुक्त अवस्था में मिलते हैं। चाँदी (सिल्वर) प्राकृत तथा यौगिक, दोनों ही रूपों में पायी जाती है। अभिक्रियाशील धातु, अपने स्वभाव के कारण, मुक्त अवस्था में नहीं पाये जाते हैं। प्रकृति में पाये जाने वाले धातुओं के ठोस यौगिक **खनिज** (Minerals) कहलाते हैं। अतः, NaCl, KCl, $CaCO_3$, $MgCO_3$, ZnS, HgS, Cu_2S, Fe_2S_3 आदि सभी धातुओं के खनिजों के उदाहरण हैं जो प्रकृति में पाये जाते हैं।

खनिज धातुओं के मुख्य स्रोत हैं। परन्तु, किसी धातु को अल्प व्यय द्वारा केवल कुछ ही खनिजों से प्राप्त करना सम्भव हो सका है तथा दूसरों से ऐसा नहीं किया जा सकता। ऐसे खनिज जो किसी धातु के व्यापारिक निर्माण के लिए उपयोग किये जाते है, उस धातु के **अयस्क** (ores) कहलाते है। बॉक्साइट, $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ तथा मृत्तिका (चिकनी मिट्टी), $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$

दोनों ऐलुमिनियम के खनिज हैं। परन्तु अकेले बॉक्साइट ही ऐलुमिनियम के व्यापारिक निर्माण के लिए उपयोग किया जाता है। अतः बॉक्साइट ऐलुमिनियम का एक अयस्क माना जाता है जबकि मृत्तिका को इसका अयस्क नहीं मानते। सारणी 13.1 में कुछ धातुओं के खनिज दिये गये हैं। जिन खनिजों पर तारक का चिह्न बनाया गया है, वे उस धातु के अयस्क के रूप में उपयोग किये जाते हैं। अयस्कों से धातु लाभदायक रूप से निष्कर्षित किये जाते हैं।

सारणी 13.1**

धात्वीय तत्वों के कुछ खनिज

धातु	रासायनिक सूत्रों सहित खनिज
सोडियम	खनिज नमक — $NaCl$* (सेंधा नमक) चिली शोरा — $NaNO_3$ बोरेक्स — $Na_2B_4O_7$
पोटैशियम	सिल्वाइन — KCl* कार्नेलाइट — $KCl.MgCl_2.6H_2O$ फेल्सपार — $K_2O.Al_2O_3.6SiO_2$
कैल्सियम	चूना पत्थर — $CaCO_3$* डोलोमाइट — $CaCO_3.\ MgCO_3$ जिप्सम — $CaSO_4.2H_2O$
कॉपर (ताम्र)	मैलेकाइट — $CuCO_3.\ Cu(OH)_2$* कॉपर ग्लान्स — Cu_2S* कॉपर पाइराइट — $Cu_2S,\ Fe_2S_3$*
मैग्नीसियम	ऐस्बेस्टॉस — $CaSiO_3 3Mg,\ SiO_3$ मैग्नेसाइट — $MgCO_3$* डोलोमाइट — $CaCO_3.\ MgCO_3$* कार्नेलाइट — $KCl.\ MgCl_2.\ 6H_2O$*

* खनिज जो अयस्क के रूप में उपयोग किये जाते हैं।

** विद्यार्थियों को यह सारणी कंठस्थ नहीं करनी है।

सिल्वर (चाँदी)	सिल्वर ग्लान्स—Ag_2S* हार्न सिल्वर—$AgCl$* प्राकृत सिल्वर—Ag*
स्वर्ण (गोल्ड)	प्राकृत स्वर्ण—Au*
जिंक (जस्ता)	जिंक ब्लेंड ZnS* जिंकाइट—ZnO* कैलामाइन—$ZnCO_3$*
मर्करी (पारा)	सिनबार (हिंगुल)—HgS*
ऐलुमिनियम	बॉक्साइट—$Al_2O_3 . 2H_2O$* क्रायोलाइट—$3NaF . AlF_3$
टिन	कैसिटेराइट (रांगा पत्थर)—SnO_2* या वंग प्रस्तर
ऐन्टिमनी	स्टिब्नाइट—Sb_2S_3*
लेड	गैलेना—PbS*
बिस्मथ	बिस्मथ ग्लान्स—Bi_2S_3*
क्रोमियम	क्रोमाइट—$FeO . Cr_2O_3$*
मैंगनीज़	पाइरोलुसाइट—MnO_2*
आयरन (लोहा)	हैमाटाइट—Fe_2O_3* आयरन पाइराइट—FeS_2 मैग्नेटाइट—Fe_3O_4*
निकेल	मिलेराइट—NiS* निकेल ग्लान्स—$NiAsS$*
टाइटेनियम	इल्मेनाइट—$FeO . TiO_2$* रुटाइल—TiO_2*

खनिज सदा शैलमय तथा मृत्तिकामय अशुद्धियों से संदूषित रहते हैं। इन अशुद्धियों को गैंग (gangue) कहते हैं :

13.2 धातुकर्म

किसी धातु को उसके अयस्कों से मुक्त अवस्था में प्राप्त करने या प्रापण (winning) करने के प्रक्रम को उस धातु का **धातुक्रम** (metallurgy) कहते हैं। धातुक्रम में निहित विभिन्न प्रक्रम निम्न प्रकार हैं।

(i) सज्जीकरण (benefication), अयस्क का सान्द्रण या प्रसाधन (dressing),

(ii) सान्द्रित अयस्क से धातु का निष्कर्षण,

(iii) निष्कर्षण से प्राप्त धातु का परिष्करण।

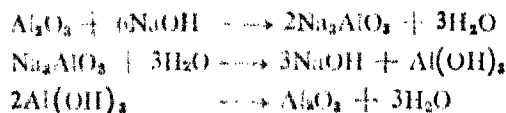
13.2-1 अयस्कों के सान्द्रण के लिए प्रयुक्त विधियां

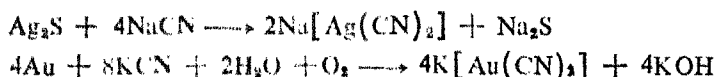
(i) आर्द्रपेषण (Levigation): धातु अयस्क साधारणतया गैंग की अपेक्षा अधिक भारी होते हैं जो अयस्कों के साथ मिली होती है। यदि जल की धारा में चूर्णित अयस्क को बहा दिया जाय, तो हल्की शलमय तथा मृत्तिकामय अशुद्धियां भारी अयस्क कणों की अपेक्षा काफी अधिक दूरियों तक बह कर चली जाती हैं। अयस्क के कण पीछे बच जाते हैं।

(ii) फेनप्लवन विधि (Froth floatation method): यह सल्फाइड अयस्कों को सान्द्रित करने के लिए प्रयुक्त सुविधाजनक विधियों में से एक है। इस विधि में, सूक्ष्म चूर्णित अयस्क जल के साथ मिलाया जाता है तथा इसमें एक या अधिक फेनकारक डाले जाते हैं। तब मिश्रण में वायु प्रवाहित की जाती है जिससे फेन बन जाता है। अयस्क कण फेन द्वारा ऊपर सतह पर ले जाये जाते हैं। मृत्तिकामय अशुद्धियां जल द्वारा भीग जाती हैं तथा नीचे तल पर बैठ जाती हैं। फेन को उतार लिया जाता है। फेन को तोड़ने के लिए इसमें अम्ल डाला जाता है। सान्द्रित अयस्क को छान कर सुखा लिया जाता है।

(iii) गलनिक पृथक्करण (Liquation) : यह प्रक्रम उन अयस्कों को सान्द्रित करने के लिए उपयोग किया जाता है जिनके गलनांक साथ में उपस्थित अशुद्धियों की अपेक्षा कम होते हैं। इस प्रकार, ऐन्टिमॉनी का अयस्क, स्टिब्नाइट, जिसका गलनांक निम्न होता है, किसी भट्टी के ढलवाँ फर्श पर चूर्णित अयस्क को गर्म करके सान्द्रित किया जा सकता है। भट्टी का ताप अयस्क के गलनांक से थोड़ा-सा उच्च रखा जाता है। अयस्क पिघल कर बह जाता है तथा अगलनीय अशुद्धियां पीछे बच जाती हैं।

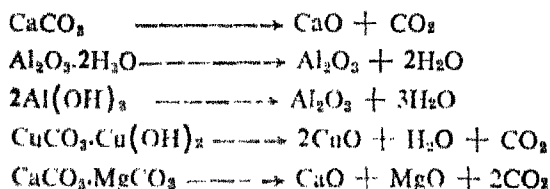
(iv) निक्षालन (Leaching): इस विधि में चूर्णित अयस्क को किसी उपयुक्त घुलाने वाले कारक के साथ अभिक्रिया की जाती है जो अयस्क को घुला लेता है परन्तु अशुद्धियों को नहीं। अतः, बॉक्साइट में जो ऐलुमिनियम का अयस्क है Al_2O_3 के अतिरिक्त Fe_2O_3, SiO_2, आदि अशुद्धियां होती हैं। चूर्णित बॉक्साइट को सोडियम हाइड्रॉक्साइड के सांद्र विलयन के साथ निक्षालित किया जाता है (भाग I, एकक 13) Al_2O_3 घुलकर सोडियम ऐलुमिनेट बनाता है। अशुद्धियां अविलेय रहती हैं जो छानकर पृथक कर दी जाती हैं। सोडियम ऐलुमिनेट के विलयन से, $Al(OH)_3$ अवक्षेपित किया जाता है। यह अवक्षेप छान कर सुखा लिया जाता है तथा इसके बाद ज्वलित किया जाता है। इस प्रकार Al_2O_3 शुद्ध रूप में प्राप्त किया जाता है।

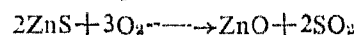
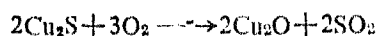
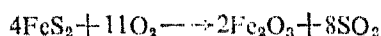
$$Al_2O_3 + 6NaOH \longrightarrow 2Na_3AlO_3 + 3H_2O$$
$$Na_3AlO_3 + 3H_2O \longrightarrow 3NaOH + Al(OH)_3$$
$$2Al(OH)_3 \longrightarrow Al_2O_3 + 3H_2O$$

सिल्वर अयस्कों को सान्द्रित करने के लिए, तथा प्राकृत स्वर्ण की शैलों से, जिनमें वह कणों तथा धागों के रूप में विद्यमान है, विलयन रूप में लाने के लिए भी, निक्षालन प्रक्रम उपयोग किया जाता है। दोनों उदाहरणों में निक्षालन, सोडियम या पोटैशियम सायनाइड का तनु विलयन उपयोग करके किया जाता है।

$$Ag_2S + 4NaCN \longrightarrow 2Na[Ag(CN)_2] + Na_2S$$
$$4Au + 8KCN + 2H_2O + O_2 \longrightarrow 4K[Au(CN)_2] + 4KOH$$

13.2-2 धातुओं का निष्कर्षण

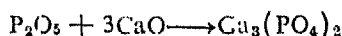
सान्द्रित धातु से धातु का निष्कासित करने में अनेक चरण सम्मिलित हैं। ये चरण अयस्क में उपस्थित अशुद्धियों के स्वभाव तथा धातु यौगिकों पर निर्भर करते हैं। यदि सान्द्रित अयस्क में कार्बोनेट, हाइड्रोक्साइड, जलयोजित ऑक्साइड, या सल्फाइड विद्यमान है, तो यह सबसे पहले या तो निस्तापन (calcination) या भर्जन (roasting) प्रक्रम द्वारा ऑक्साइड रूप में परिवर्तित किया जाता है।

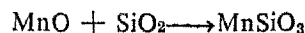
निस्तापन प्रक्रम में किसी अयस्क को तेजी से गर्म किया जाता है जिससे वाष्पशील अशुद्धियां निष्कासित हो जाती हैं तथा वियोजनीय ऑक्सीलवण ऑक्साइडों में परिवर्तित हो जाते हैं। इस प्रक्रम में न तो वायु की उपस्थिति तथा न ही इसको निष्कासित करना आवश्यक है। कुछ उदाहरण निम्न प्रकार हैं:

$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$$
$$Al_2O_3.2H_2O \longrightarrow Al_2O_3 + 2H_2O$$
$$2Al(OH)_3 \longrightarrow Al_2O_3 + 3H_2O$$
$$CuCO_3.Cu(OH)_2 \longrightarrow 2CuO + H_2O + CO_2$$
$$CaCO_3.MgCO_3 \longrightarrow CaO + MgO + 2CO_2$$

भर्जन वह प्रक्रम है जिसमें किसी अयस्क को नियमित ताप पर वायु की नियंत्रित सप्लाई में गर्म किया जाता है तथा जिसमें सल्फर, आर्सेनिक एवं दूसरे तत्व जो मुक्त या संयुक्त अवस्था में विद्यमान होते हैं, वाष्पशील ऑक्साइडों में ऑक्सीकृत हो जाते हैं तथा धातु ऑक्साइड बच जाता है। कभी-कभी सल्फाइडों का ऑक्सीकरण केवल सल्फेट अवस्था तक ही किया जाता है जैसा कि लेड के उदाहरण में होता है। सल्फाइड अयस्कों की कुछ ऑक्सीकरण अभिक्रियाएं नीचे दी गई हैं :

$$4FeS_2 + 11O_2 \longrightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$
$$2Cu_2S + 3O_2 \longrightarrow 2Cu_2O + 2SO_2$$
$$2PbS + 3O_2 \longrightarrow 2PbO + 2SO_2$$
$$PbS + 2O_2 \longrightarrow PbSO_4$$
$$2ZnS + 3O_2 \longrightarrow ZnO + 2SO_2$$
$$HgS + O_2 \longrightarrow Hg + SO_2$$

धातुओं को धातु ऑक्साइडों से **प्रगलन** (smelting) प्रक्रम द्वारा प्राप्त किया जाता है। इस प्रक्रम में दो मुख्य प्रक्रियाएं होती हैं : **अपचयन** तथा **धातुमल** (स्लैग) के रूप में अशुद्धियों का निष्कामन। धातुमल **आसानी से गलनीय होने वाला पदार्थ** है जो क्षारीय तथा अम्लीय ऑक्साइडों के संयोजन द्वारा बनता है। अपचयन तथा धातुमल निर्माण प्रक्रियाएँ सामान्यतया एक साथ घटित होती है। धातुमल को बनाने के लिए इस मिश्रण में एक पदार्थ डाला जाता है जिसको **गालक** (flux) कहते हैं।

धातुमल के रूप में अशुद्धियों का निष्कासन : यदि अशुद्धियां अम्लीय ऑक्साइड जैसे SiO_2, P_2O_5, आदि हैं, तो गलनीय कैल्सियम सिलिकेट या फॉस्फेट बनाने के लिए क्षारकीय (बेसिक) गालक के रूप में चूना डाला जाता है।

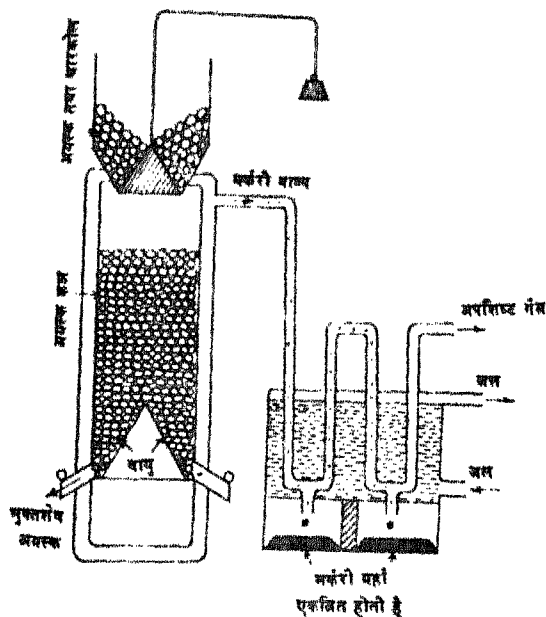
$$SiO_2 + CaO \longrightarrow CaSiO_3$$
$$P_2O_5 + 3CaO \longrightarrow Ca_3(PO_4)_2$$

MnO जैसी क्षारकीय अशुद्धियों के लिए, सिलिका अम्लीय गालक के रूप में डाली जाती है, तथा यह गलनीय मैंग्नीज सिलिकेट बनाती है।

$$MnO + SiO_2 \longrightarrow MnSiO_3$$

आक्साइडों का अपचयन अनेक तरीकों से किया जाता है :

(i) **गर्म करके ऑक्साइड का वियोजन :** ऊष्मीय रूप से अस्थायी ऑक्साइडों के लिए यह प्रक्रम सम्भव होता है। मर्करी अपने सल्फाइड अयस्क, हिंगुल (सीनाबार), HgS, से सीधे ही भर्जन चरण में प्राप्त किया जाता है।

$$HgS + O_2 \longrightarrow Hg + SO_2$$

धातु की प्राप्ति पूर्णतया स्तंभ भट्ठी (Shaft furnace) में की जाती है जिसमें संघनन कक्ष जुड़े होते हैं (चित्र 13.1)।

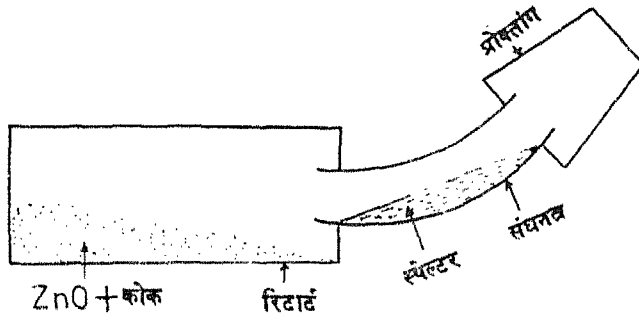
(ii) रासायनिक अपचयन : इस प्रक्रम में अनेक प्रकार के अपचायक उपयोग किये जाते हैं। चारकोल, कोयला तथा कोक के रूप में कार्बन, कार्बन डाइऑक्साइड, हाइड्रोजन, धातु जैसे सोडियम, ऐलुमिनियम, मैग्नीसियम, आदि, कुछ सामान्य अपचायकों के उदाहरण हैं। कुछ विशेष सल्फाइडों में, अपरिवर्तित सल्फाइड को अपचायक के रूप में उपयोग करके, आंशिक रूप से भर्जित अयस्क को धातु में अपचित किया जाता है। कार्बन को अपचायक के रूप में प्रयुक्त करने पर, यह कार्बन मोनोऑक्साइड में परिवर्तित हो जाता है।

चित्र 13.1 मर्करी का निष्कर्षण

रासायनिक अपचयन द्वारा प्राप्त कुछ धातुओं के उदाहरण नीचे दिये गये हैं।

टिन को इसके ऑक्साइड अयस्क, कैसीटेराइट, SnO_2 से प्राप्त करने के लिए सान्द्रित अयस्क को कोक के साथ गर्म किया जाता है।

$$SnO_2 + 2C \longrightarrow Sn + 2CO$$

जिंक को इसके सल्फाइड अयस्क, जिंक ब्लैन्ड (ZnS) से प्राप्त किया जाता है। फेन प्लावन विधि द्वारा सान्द्रित अयस्क का भर्जन करके इसका ऑक्साइड प्राप्त किया जाता है। इस प्रकार प्राप्त ऑक्साइड को अग्नि-सह मिट्टी (fire clay) के रिटार्टों में चूर्णित कोल के साथ गर्म करके धातु में अपचित किया जाता है (चित्र 13.2)।

$$2ZnS + 3O_2 \longrightarrow 2ZnO + 2SO_2$$
$$ZnO + C \longrightarrow Zn + CO$$
$$2ZnS + 3O_2 \longrightarrow 2ZnO + 2SO_2$$
$$2ZnO + 2C \longrightarrow 2Zn + 2CO$$

चित्र 13.2 जिंक का निष्कर्षण

आयरन को इसके ऑक्साइड अयस्क, हेमाटाइट से प्राप्त किया जाता है। चूर्णित अयस्क को संरध्र डलों में परिवर्तित करने के लिए इसको सिन्टरित* किया जाता है। इसके पश्चात् चूना पत्थर तथा कोक के टुकड़ों के साथ मिश्रित किया जाता है।

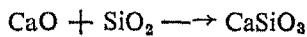
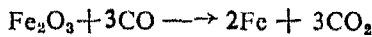
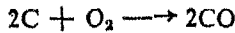
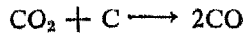
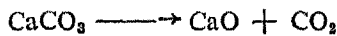
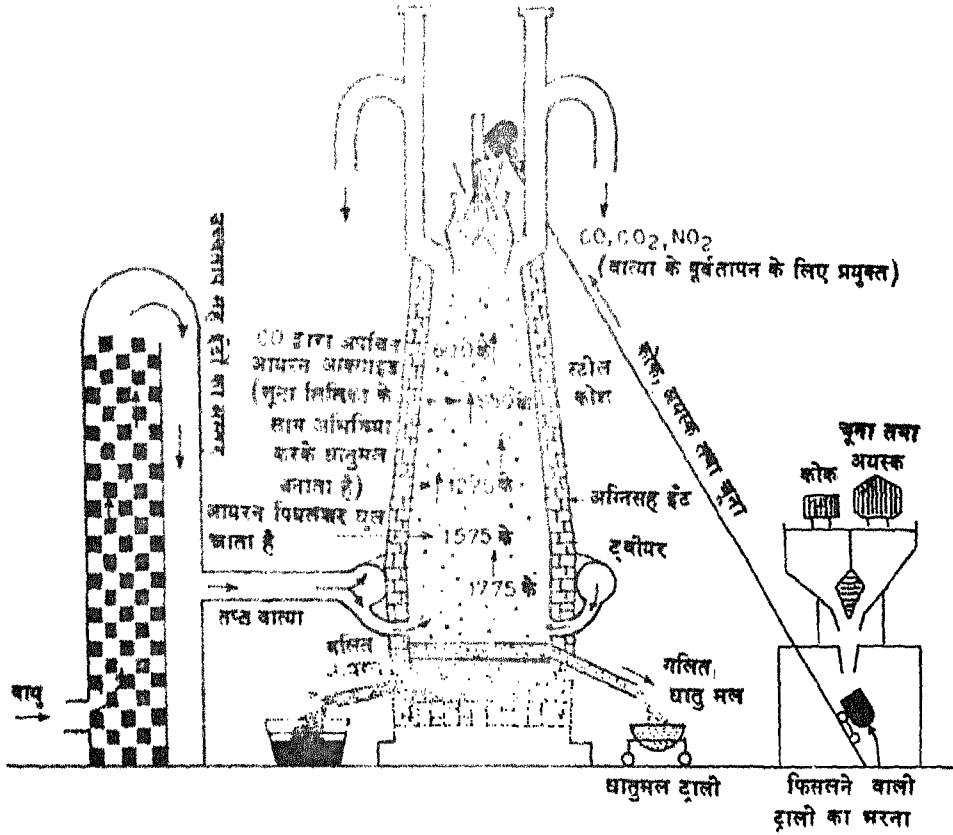
इस मिश्रण को ऊंची वात्या भट्टी में भरा जाता है (चित्र 13.3 अ, ब)। भट्टी के निचले भाग में ईंधन को जला कर उच्चतर ताप प्राप्त करने के लिए पूर्व-तापित वायु का उपयोग किया जाता है। भट्टी के ऊपरी भागों में बने स्पंजी आयरन को पिघलाने के लिए इसकी आवश्यकता होती है। भट्टी के अन्दर होने वाली अनेक अभिक्रियाएँ निम्न प्रकार हैं :

$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2$$

$$CO_2 + C \longrightarrow 2CO$$

$$2C + O_2 \longrightarrow 2CO$$

$$Fe_2O_3 + 3CO \longrightarrow 2Fe + 3CO_2$$

$$CaO + SiO_2 \longrightarrow \underset{\text{धातुमल}}{CaSiO_3}$$

*सिन्टरन का अर्थ सतह पर कणों के पिघलाने से है ताकि वे सरन्ध्रता में कोई क्षति किये बिना आपस में जुड़ जायें। यदि अयस्क चूर्ण को सीधे भट्टी में प्रयुक्त किया जाता, तो यह निविड संकलित हो जाता तथा गैस-पथ बंद हो जाते। ठोस अयस्क को डलों के रूप में इस्तेमाल नहीं किया जाता है क्योंकि वे अपचायकों के लिए इतना अधिक अप्रवेश्य है कि अपचायक अयस्क के भीतरी भागों को प्रभावित नहीं करते हैं।

चित्र 13.3 (अ) वात्या भट्टी का एक व्यवस्थित चित्र

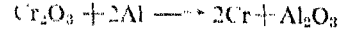
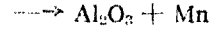
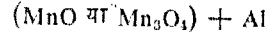
गलित आयरन, कैल्सियम सिलिकेट धातुमल की परत के नीचे एक परत बनाता है। गलन के दौरान, आयरन कुछ कार्बन को अपने में घोल लेता है। धातुमल भट्टी की सतह पर बने एक ऊपरी छिद्र से निकाला जाता है तथा ढलवाँ आयरन बनाने के लिए, गलित आयरन को समय-समय पर निचले छिद्र से रेत के सांचों में बाहर निकाल लिया जाता है।

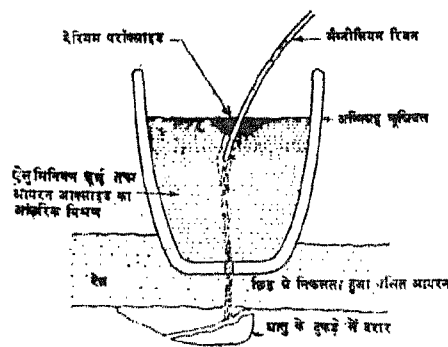
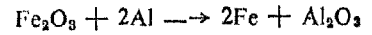
मैंग्नीज तथा क्रोमियम धातुओं को उनके ऑक्साइडों से ऐलुमिनियम चूर्ण द्वारा अपचयन करके प्राप्त किया जाता है। ये ऑक्साइड कार्बन या कार्बन मोनोऑक्साइड द्वारा अपचित नहीं किये जा सकते हैं। चूंकि ऐलुमिनियम, मैंग्नीज तथा क्रोमियम की अपेक्षा अधिक धन-विद्युती है, अतः यह इन धातुओं के ऑक्साइडों का अपचयन कर सकता है। इस प्रक्रम को **ऐलुमिनो-तापन** (alumino-thermy) कहते हैं। ऐलुमिनियम के ऑक्साइड का बनाना अत्यधिक ऊष्मा-क्षेपी अभिक्रिया है।

इस प्रकार ऐलुमिनो-तापन प्रक्रम के दो लाभ हैं : उच्च ताप तथा ऐलुमिनियम के प्रबल अपचायक गुण।

चित्र 13.3 (ब) भिलाई स्टील कारखाने की एक वात्या भट्टी (सेल, भारत सरकार के सौजन्य से)

$$(MnO \text{ या } Mn_3O_4) + Al \longrightarrow Al_2O_3 + Mn$$

$$Cr_2O_3 + 2Al \longrightarrow 2Cr + Al_2O_3$$

धातु गलित अवस्था में प्राप्त होते हैं। ऐलुमिनो-तापन प्रक्रम बड़ी-बड़ी आयरन संरचनाओं के उपयुक्त वेल्डन के लिए प्रयुक्त किया जाता है। Fe_2O_3 तथा ऐलुमिनियम चूर्ण का मिश्रण क्रूसिबल में ले लिया जाता है जिसकी तली पर एक छेद होता है। बेरियम परॉक्साइड में अन्तास्थित मैग्नीसियम रिब्बन प्रज्वालक के रूप में उपयोग किया जाता है। प्राप्त गलित आयरन को सीधे ही उस दरार में पहुँचा दिया जाता है जिसको जोड़ना होता है (चित्र 13.4)।

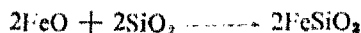
$$Fe_2O_3 + 2Al \longrightarrow 2Fe + Al_2O_3$$

चित्र 13.4 ऐलुमिनो-तापन

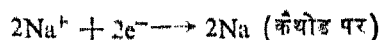
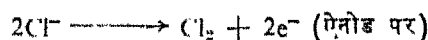
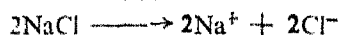
टाइटेनियम धातु अन्तरिक्ष प्रौद्योगिकी में विशेषरूप से महत्वपूर्ण है क्योंकि यह सबसे हल्का धातु है तथा इसका गलनांक उच्च होता है।

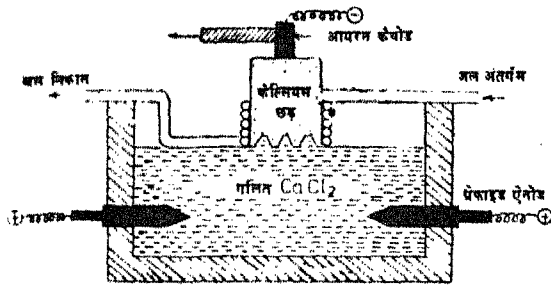
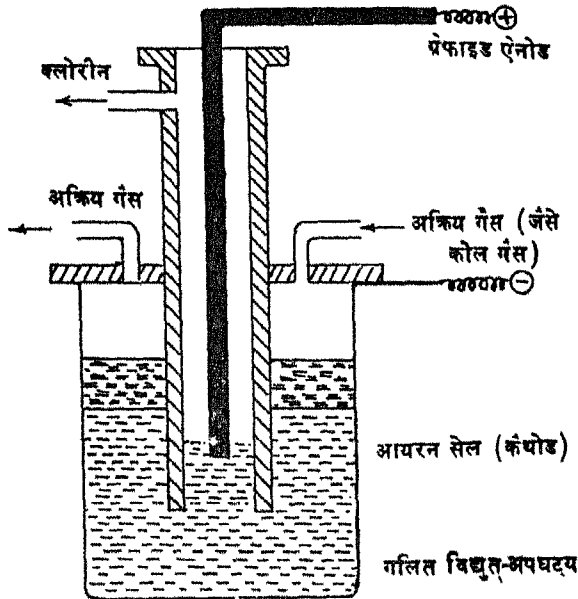
ऑक्सीजन की बहुत थोड़ी मात्रा भी टाइटेनियम के गुणों पर प्रतिकूल प्रभाव डालती है। इसलिए टाइटेनियम को मैग्नीशियम के साथ शुद्ध $TiCl_4$ का अपचयन करके प्राप्त किया जाता है।

$$TiCl_4 + 2Mg \rightarrow Ti + 2MgCl_2$$

कॉपर धातु को इसके सल्फाइड अयस्क, कॉपर पाइराइट, $Cu_2S{\cdot}Fe_2S_3$ से प्राप्त किया जाता है। चूर्णित अयस्क को फेन प्लावन (froth floatation) विधि द्वारा सान्द्रित किया जाता है। अयस्क के भर्जन में, आयरन सल्फाइड वरीयता से FeO में ऑक्सीकृत हो जाता है तथा $FeSiO_3$ (धातुमल) के रूप में निष्कासित किया जाता है। SiO_2 की आवश्यकता पूर्ति के लिए बालू डाला जाता है। गलित सल्फाइड अलग परत बनाते हैं। सल्फाइडों के इस मिश्रण को जिसमें कॉपर सल्फाइड प्रचुर मात्रा में होता है, **मैट** (matte) कहते हैं। Cu_2S को आंशिक रूप से Cu_2O में ऑक्सीकृत करने के लिए, मैट को नीची वात्या भट्टी में गर्म किया जाता है। अब वायु का अन्दर भेजना बन्द कर दिया जाता है तथा भट्टी का ताप बढ़ाया जाता है। अपरिवर्तित Cu_2S निर्मित Cu_2O का अपचयन करके अशुद्ध कॉपर बनाता है। इस प्रक्रम में हुई मुख्य अभिक्रियाएं निम्न प्रकार दी गई हैं :

$$Cu_2S{\cdot}Fe_2S_3 + 4O_2 \longrightarrow Cu_2S + 2FeO + 2SO_2$$
$$2FeO + 2SiO_2 \longrightarrow 2FeSiO_2$$
$$2Cu_2S + 3O_2 \longrightarrow 2Cu_2O + 2SO_2$$
$$2Cu_2O + Cu_2S \longrightarrow 6\,Cu + SO_2$$

(iii) **विद्युत-अपघटनी अपचयन:** उच्च ऋण-इलक्ट्रोड विभवों युक्त धातु रासायनिक अपचयन विधियों का उपयोग करके प्राप्त नहीं किये जा सकते हैं। ऐसे उदाहरणों में, अपचयन विद्युत्-अपघटनी रूप से किया जाता है। इस विधि द्वारा विरचित किये जाने वाले मुख्य धातु-क्षार तथा क्षारीय मृदा धातु हैं। इन धातुओं को उनके गलित निर्जल हैलाइडों का विद्युत-अपघटन करके प्राप्त किया जाता है। सोडियम का सोडियम क्लोराइड से विरचन निम्न प्रकार निरूपित किया जाता है :

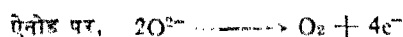
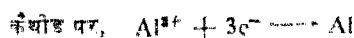
$$2NaCl \xrightarrow{\text{गलन}} 2Na^+ + 2Cl^-$$
$$2Cl^- \longrightarrow Cl_2 + 2e^- \text{ (ऐनोड पर)}$$
$$2Na^+ + 2e^- \longrightarrow 2Na \text{ (कैथोड पर)}$$

सोडियम का NaCl से निष्कर्षण करने के लिए उपर्युक्त सिद्धान्त का विद्युत-अपघटनी सेल में उपयोग किया गया है जो इस पुस्तक के भाग I (चित्र 11.1) में दिखाया गया है। कैल्सियम तथा मैग्नीसियम का निष्कर्षण चित्र 13.5 तथा चित्र 13.6 में दिखाया गया है।

बॉक्साइट अयस्क से प्राप्त शुद्ध ऐलुमिना, Al_2O_3 को भी विद्युत-अपघटनी विधि द्वारा धातु में अपचित किया जाता है (भाग I, एकक-13)। Al_2O_3 को लोहे के किसी कक्ष में, जिसके अन्दर की दीवार पर वैद्युत-चालक कार्बन का स्तर लगा होता है, गलित क्रायोलाइट ($3NaF \cdot AlF_3$) में घोला जाता है। कार्बन का यह स्तर कैथोड का कार्य करता है। विद्युत-अपघट्य में डूबे हुए कार्बन इलेक्ट्रोड ऐनोड के रूप में कार्य करते हैं। विद्युत-अपघट्य में Na^+, Al^{3+}, F^- तथा O^{2-} आयन होते हैं। विद्युत धारा प्रवाहित करने पर, Al^{3+} आयन कैथोड पर तथा O^{2-} आयन ऐनोड पर विसर्जित होते हैं (Na^+ तथा

चित्र 13.5 कैल्सियम का निष्कर्षण

चित्र 13.6 मैग्नीसियम का निष्कर्षण

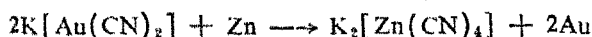
F^- आयन विसर्जित नहीं होते हैं, क्यों ?) पिघला हुआ ऐलुमिनियम कक्ष (सेल) के तल पर नीचे बैठ जाता है तथा वहाँ से निष्कासित कर लिया जाता है। निर्मित ऑक्सीजन में से कुछ तो निकल जाती है तथा कुछ ऐनोड के साथ अभिक्रिया करके CO_2 बनाती है। अतः ऐनोडों को समय-समय पर बदल दिया जाता है। ऐलुमिनियम तथा ऑक्साइड आयनों की मात्रा घटने पर, विद्युत-अपघटनी द्रव की वैद्युत-चालकता भी घट जाती है। इसीलिए समय-समय पर और ऐलुमिना डाला जाता है। इस प्रकार विद्युत-अपघटनी सेल अधिक समय तक कार्य कर सकता है। इलेक्ट्रोड अभिक्रियाएं निम्न प्रकार हैं

कैथोड पर, $Al^{3+} + 3e^- \longrightarrow Al$

ऐनोड पर, $2O^{2-} \longrightarrow O_2 + 4e^-$

$C + O_2 \longrightarrow CO_2$

दोनों अभिक्रियाओं में इलेक्ट्रॉनों की संख्या समान करने के लिए, उनको सन्तुलित किया जाता है। ऐलुमिना को गलित क्रायोलाइट में घोल कर विद्युत्-अपघटन विधि द्वारा ऐलुमिनियम के उत्पादन के लिए प्रयुक्त सेल को इस पुस्तक के भाग I (चित्र 13.1) में दिखाया गया है।

(४) **कुछ विशिष्ट प्रविधियाँ :** सिल्वर तथा स्वर्ण धातु पोटैशियम या सोडियम सायनाइड के विलयन का उपयोग करके निक्षालन प्रक्रम (leaching-out process) द्वारा प्राप्त किये जाते हैं। अर्जेन्टोसायनाइड या ऑरोसायनाइड के विलयनों से सिल्वर या स्वर्ण धातु जिंक चूर्ण डालकर अवक्षेपित किये जाते हैं। जिंक का विलेय सायनाइड संकर बन जाता है।

$$2Na[Ag(CN)_2] + Zn \longrightarrow Na_2[Zn(CN)_4] + 2Ag$$
$$2K[Au(CN)_2] + Zn \longrightarrow K_2[Zn(CN)_4] + 2Au$$

किसी धातु को उसके अयस्क से प्राप्त करने के लिए धातुकर्मीय प्रक्रम का चयन कई बातों पर निर्भर करता है, जैसे अयस्क का स्वभाव, कोयले तथा विद्युत की कीमत एवं उपलब्धता, तथा प्राप्त उपोत्पादों के मूल्य।

कुछ सामान्य धातुओं के निष्कर्षण के विषय में जानकारी सारणी 13.2 में दी गई है।

सारणी 13.2

धातु निष्कर्षण प्रविधियाँ

धातु	अपचयन इलेक्ट्रोड विभव (वोल्ट)	मुख्य स्रोत	निष्कर्षण की मुख्य विधि	समीकरण
Li	−3.04	स्पाडुमीन [$LiAl(SiO_3)_2$]	गलित LiCl का विद्युत्-अपघटन जिसमें KCl डाला जाता है	$Li^+ + e^- \longrightarrow Li$
K	−2.92	कार्नेलाइट ($KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$)	गलित KCl का विद्युत-अपघटन जिसमें $CaCl_2$ डाला जाता है	$K^+ + e^- \longrightarrow K$
Ba	−2.90	विदेराइट ($BaCO_3$) बेराइटीज ($BaSO_4$)	गलित $BaCl_2$ का विद्युत-अपघटन	इन सभी धातुओं के विरचन में निम्न अभिक्रिया होती है : $M^{n+} + ne^- \longrightarrow M$
Ca	−2.87	चूना पत्थर ($CaCO_3$)	गलित $CaCl_2$ तथा CaF_2 के मिश्रण का विद्युत-अपघटन	
Na	−2.71	खनिज नमक (NaCl)	गलित NaCl तथा $CaCl_2$ के मिश्रण का विद्युत-अपघटन	
Mg	−2.37	कार्नेलाइट मैग्नेसाइट ($MgCO_3$)	गलित कार्नेलाइट का विद्युत-अपघटन	
Al	−1.66	बॉक्साइट ($Al_2O_3.2H_2O$)	गलित क्रायोलाइट में घुले हुए Al_2O_3 का विद्युत-अपघटन	$Al^{3+} + 3e^- \longrightarrow Al$
Mn	−1.18	पाइरोलुसाइट (MnO_2)	ऐलुमिनियम चूर्ण के साथ MnO_2 का अपचयन	$4Al + 3MnO_2 \longrightarrow 3Mn + 2Al_2O_3$
Ti	−0.95	इल्मेनाइट ($FeO.TiO_2$) रूटाइल (TiO_2)	Na या Mg के $TiCl_4$ का अपचयन	$TiCl_4 + 2Mg \longrightarrow Ti + 2MgCl_2$
Zn	−0.76	जिंक ब्लेंड (ZnS) कैलामाइन ($ZnCO_3$) जिंकाइट (ZnO)	ZnS का ZnO में भर्जन तथा ZnO का कार्बन के साथ अपचयन करके	$ZnO + C \rightarrow Zn + CO$

धातु	अपचयन इलेक्ट्रोड विभव (वोल्ट)	मुख्य स्रोत	निष्कर्षण की मुख्य विधि	समीकरण
Cr	0.74	क्रोमाइट ($FeO.Cr_2O_3$)	Cr_2O_3 का ऐलुमिनियम चूर्ण के साथ अपचयन	$Cr_2O_3 + 2Al \longrightarrow 2Cr + Al_2O_3$
Fe	−0.44	हेमाटाइट (Fe_2O_3)	ऑक्साइड का CO के साथ अपचयन	$Fe_2O_3 + 3CO \longrightarrow 2Fe + 3CO_2$
Ni	−0.25	मिलेराइट (NiS)	NiO का CO के साथ अपचयन	$NiO + CO \longrightarrow Ni + CO_2$
Sn	−0.14	कैसिटेराइट या (SnO_2) रांगा पत्थर	SnO_2 का कार्बन के साथ अपचयन	$SnO_2 + 2C \longrightarrow Sn + 2CO$
Pb	−0.13	गैलेना (PbS)	PbO का कार्बन के साथ अपचयन	$PbO + C \rightarrow Pb + CO$
Cu	+0.34	कॉपर पाइराइट ($Cu_2S.\ Fe_2S_3$)	Cu_2S का Cu_2O में आंशिक ऑक्सीकरण Cu_2O का अपरिवर्तित Cu_2S के साथ अपचयन	$2Cu_2S + 3O_2 \longrightarrow 2Cu_2O + 2SO_2$ $2Cu_2O + Cu_2S \longrightarrow 6Cu + SO_2$
Ag	+0.80	मुक्त अवस्था, आर्जेन्टाइट (Ag_2S)	साइनाइड प्रक्रम द्वारा	$Ag_2S + 4NaCN \longrightarrow 2Na[Ag(CN)_2] + Na_2S$ $2Na[Ag(CN)_2] + Zn \rightarrow Na_2[Zn(CN)_4] + 2Ag$
Hg	+0.85	सिनाबार (HgS)	HgS का आंशिक ऊष्मीय ऑक्सीकरण	$HgS + O_2 \longrightarrow Hg + SO_2$
Pt	+ 1.2	मुक्त अवस्था, स्पेरीलाइट $(Pt\ As)_2$	$(NH_4)_2PtCl_6$ का ऊष्मीय-वियोजन	$(NH_4)_2PtCl_6 \rightarrow Pt + 2NH_4Cl + Cl_2$
Au	+ 1.5	मुक्त अवस्था	सायनाइड प्रक्रम द्वारा	$4Au + 8KCN + 2H_2O + O_2 \rightarrow 4K[Au(CN)_2] + 4KOH$ $2K[Au(CN)_2] + Zn \rightarrow K_2[Zn(CN)_4] + 2Au$

13.3 धातुओं का परिष्करण

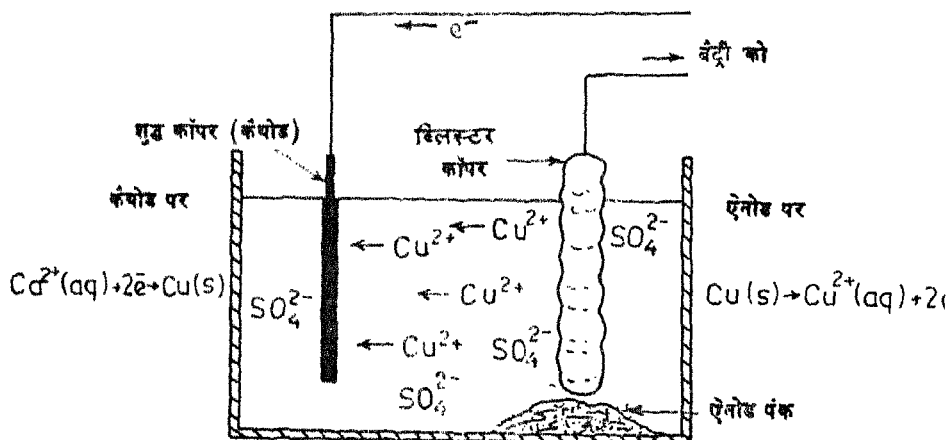
अयस्कों से प्राप्त धातुओं में प्राय: विभिन्न अशुद्धियां मिली रहती हैं। अशुद्धियों की उपस्थिति से धातुओं के भौतिक रूप से उपयोगी गुण बदल जाते हैं। किसी धातु को शोधित करने के प्रक्रम को **परिष्करण** (refining) कहते हैं। धातुओं के परिष्करण में प्रयुक्त कुछ विधियां यहां पर निम्न प्रकार वर्णित की गई हैं।

(i) **गलनिक पृथक्करण (liquation)**: अयस्कों को सान्द्रित करने के लिए प्रयुक्त विधियों के अन्तर्गत इस विधि के बारे में वर्णन किया जा चुका है (परिच्छेद 13.2)। यह विधि निम्न गलनांक वाले धातुओं के परिष्करण के लिए भी प्रयुक्त की जा सकती है। टिन पत्थर के अपचयन से प्राप्त अपरिष्कृत टिन में कुछ अविलेय तथा अधात्विक अशुद्धियां होती हैं। किसी भट्टी के ढलवां फर्श पर इस प्रकार प्राप्त टिन (गलनांक 505 के) को गर्म करके पिघला हुआ अधिक शुद्ध टिन अशुद्धियों को पीछे छोड़ कर नीचे बह जाता है।

(ii) **खर्परण (क्यूपेलीकरण, Cupellation)**: यह विधि सिल्वर को, जिसमें लेड अशुद्धि के रूप में विद्यमान होता है परिष्कृत करने के लिए उपयोग की जाती है। अशुद्ध सिल्वर को अस्थि-भस्म (bone-ash) के बने किसी उथले पात्र में वायु के झोंके में गर्म किया जाता है। लेड आसानी से चूर्णित लेड मोनोऑक्साइड में ऑक्सीकृत हो जाता है। लेड मोनोऑक्साइड अधिकांशत: वायु के झोंके के द्वारा बाहर निकल जाता है। इसका शेष भाग पिघलता है तथा अस्थि-भस्म को खर्पर (cupel) द्वारा अवशोषित कर लिया जाता है। शुद्ध सिल्वर बच जाती है। इन परिस्थितियों में स्वयं सिल्वर ऑक्सीकृत नहीं होती है।

(iii) **दंड विलोडन (Poling)**: अपचनीय ऑक्साइडों की अशुद्धियों को उनके अपने-अपने धातुओं से निष्कासित करने के लिए यह विधि इस्तेमाल की जाती है। फफोलेदार तांबे (blister copper) में क्यूप्रस आक्साइड की थोड़ी मात्रा होती है। पिघले हुए फफोलेदार कॉपर को हरी लकड़ी के दंडों से विलोडित करके इसको निष्कासित किया जाता है। लकड़ी से निकली हुई गैसें अपचायक के रूप में कार्य करती हैं तथा आक्साइड को धातु में अपचित करती हैं। वायु द्वारा पुन:ऑक्सीकरण को रोकने के लिए, गलित कॉपर की सतह को चूर्णित चारकोल की परत से ढक दिया जाता है।

(iv) **विद्युत-अपघटनी परिष्करण**: अनेक अशुद्ध धातुओं को परिष्कृत करने के लिए यह बहुत ही सुविधाजनक एवं सरल विधि है। अशुद्ध धातु के खंडों को ऐनोड तथा शुद्ध धातु की पतली चादरों या तारों को कैथोड बनाया जाता है। धातु के किसी लवण का विलयन विद्युत्-अपघट्य के रूप में कार्य करता है। विद्युत-अपघट्य में से विद्युत धारा प्रवाहित करने पर, विद्युत-अपघट्य से शुद्ध धातु कैथोड पर निक्षेपित हो जाता है। उसी समय धातु के और आयन ऐनोड के ऑक्सीकरण द्वारा विद्युत-अपघट्य में पहुंचते हैं। ऐनोड में उपस्थित अशुद्धियां या तो विद्युत् अपघट्य में घुल जाती हैं या ऐनोड के नीचे पंकिल निक्षेपण (ऐनोड पंक, anode mud) के रूप में एकत्रित हो जाती है। अत:

कॉपर के विद्युत्-अपघटनी परिष्करण में आयरन तथा ज़िंक की अशुद्धियां विद्युत-अपघट्य में घुल जाती हैं (वे कॉपर के साथ कैथोड पर क्यों निक्षेपित नहीं होते हैं?) जब कि स्वर्ण प्लैटिनम तथा सिल्वर ऐनोड पंक के रूप में पीछे बच रहती हैं (चित्र 13.7)।

चित्र 13.7 कॉपर का विद्युत-अपघटनी परिष्करण

(v) **क्षेत्र परिष्करण (Zone Refining)**: *अत्यधिक शुद्ध धातुओं को बनाने के लिए यह* एक विधि है। यह उस सिद्धांत पर आधारित है कि किसी पिघले हुए अशुद्ध धातु को ठोस रूप में परिवर्तित करने पर शुद्ध धातु के क्रिस्टल निक्षेपित हो जाएंगे तथा अशुद्धियां धातु के पिघले हुए भाग में पीछे बच जायेंगी। अशुद्ध धातु को छड़ के रूप में लिया जाता है। एक सिरे पर इसके संकीर्ण क्षेत्र को पिघलाया जाता है। ऊष्मा के स्रोत को धीरे-धीरे गतिमान करके पिघले हुए क्षेत्र को क्रमिक रूप से छड़ के एक सिरे से दूसरे सिरे तक बढ़ाया जाता है। अशुद्धियाँ पिघले हुए भाग में एकत्रित हो जाती हैं तथा धीरे-धीरे धातु के एक सिरे पर समेट ली जाती हैं। प्रक्रम को दोबारा भी किया जा सकता है। शुद्ध जर्मेनियम इस विधि द्वारा प्राप्त किया जाता है (यह विधि किन परिस्थितियों में असफल होगी?)

(vi) **वैन आर्केल विधि (Van Arkel Method)**: यह भी पराशुद्ध धातुओं को प्राप्त करने की विधि है। *यह विधि इस सिद्धान्त पर आधारित है कि धातु वाष्पशील अस्थायी यौगिक में* रूपान्तरित हो जाता है तथा बाद में यह वियोजित होकर शुद्ध धातु बनाता है। धातु में उपस्थित अशुद्धियां ऐसी होनी चाहिए कि वे प्रभावित न हो सकें। टाइटेनियम, जर्कोनियम, आदि जैसे धातु इस विधि का उपयोग करके परिष्कृत किये जाते हैं।

13.4 शैल एवं खनिज

पृथ्वी के पटल के व्यष्टिगत भाग खनिजों के मिश्रणों से बने होते हैं। इन भागों को **शैल** (rocks) कहा जाता है। शैल सामान्यतया तीन प्ररूपों में वर्गीकृत किये गये हैं।

(i) **आग्नेय शैल (Igneous Rocks)** : पृथ्वी के ठीक भीतर, पिघला हुआ पदार्थ होता है जिसको **मैग्मा** (magma) कहते हैं। दाब-परिवर्तनों के द्वारा, द्रव मैग्मा बलपूर्वक भू-पटल क्षेत्रों में बहुत ऊपर आ जाता है। यह पृथ्वी की सतह तक पहुंचने से पूर्व ही ठंडा होकर ठोस बन जाता है। इस प्रकार पिघले हुए मैग्मा से सीधे ही निर्मित शैलों को **आग्नेय शैल** कहते हैं। क्वार्ट्ज, फेल्सपार, अभ्रक तथा मैग्नेटाइट कुछ ऐसे खनिज हैं जो आग्नेय शैलों के साथ संयुक्त हैं।

(ii) **अवसादी या द्वितीयक शैल (Sedimentary or Secondary Rocks)** : ये शैल, पूर्व-विद्यमान शैलों से व्युत्पन्न किये जाते हैं। आरम्भिक शैल तुषार, वर्षा, वायु, नदियों या समुद्र के प्रभाव द्वारा जर्जर हो जाते हैं। इस प्रकार बने पदार्थ अपने उद्गम स्थानों से हट जाते हैं तथा अवसादों के रूप में कहीं और निक्षेपित हो जाते हैं। समय बीतने के साथ-साथ ये कठोर हो जाते हैं तथा अवसादी शैल बनाते हैं। अवसादी शैल कार्बनिक पदार्थों के संचयन तथा समुद्र जल के सूखने से भी उत्पन्न हो जाते हैं। डोलोमाइट, लवण-निक्षेप, चूना पत्थर, सिलिकामय निक्षेप, कोयला, आदि अवसादी शैलों को संघटित करते हैं।

(iii) **कायांतरी शैल (Metamorphic Rocks)** : इस प्रकार के शैल पूर्व-विद्यमान शैलों में होने वाले परिवर्तनों से बनते हैं। पूर्व-विद्यमान शैल ताप एवं दाब में परिवर्तनों द्वारा उत्पन्न होती हैं। प्रारम्भिक पदार्थ दाब एवं ताप की नई परिस्थितियों में स्थायी नहीं होते हैं। अतः ये नई परिस्थितियों में स्थायी रूपान्तरित खनिजों में परिवर्तित हो जाते हैं। गार्नेट, कायनाइट, सिलिमेनाइट आदि कायांतरी शैलों के कुछ उदाहरण हैं।

13.5 भारत की खनिज सम्पत्ति

सभी खनिज तथा खनिज उत्पाद शैलों से व्युत्पन्न किये जाते हैं। खनिज मनुष्य के जीवन में अनिवार्य है। किसी देश की खनिज सम्पत्ति उसकी सम्पन्नता की माप है। भाग्यवश, हमारा देश अनेक प्रकार के खनिजों से समृद्ध है।

भारत में खनिज-सम्पत्ति का असमान प्रादेशिक वितरण है। प्रयोगिक रूप से उत्तरी भारत का कछारी मैदान आर्थिक दृष्टि से उपयोगी खनिजों से रहित है। बिहार तथा उड़ीसा में, कोयला, अभ्रक, सिलिमेनाइट तथा फॉस्फेटों के निक्षेपों के अतिरिक्त लोहा, मैंग्नीज, ताँबा, थोरियम, यूरेनियम, ऐलुमिनियम, क्रोमियम, आदि धातुओं के अयस्कों के निक्षेप पाये जाते हैं। बिहार तथा उड़ीसा के बाद अगला राज्य मध्य प्रदेश का है, जिसमें लोहा तथा मैंग्नीज अयस्क, चूना पत्थर,

बॉक्साइट तथा कोयले के पर्याप्त भंडार विद्यमान हैं। तमिलनाडु में लोहा तथा मैंग्नीज के अयस्क, अभ्रक, चूना पत्थर, बॉक्साइट तथा लिग्नाइट के वृहदाकार निक्षेप हैं। कर्नाटक स्वर्ण सप्लाई करने का एकाधिपत्य रखता है। इसके अतिरिक्त, कर्नाटक में लोहा तथा क्रोम अयस्क भी पाये जाते हैं। आन्ध्र प्रदेश में घटिया किस्म के कोयले के पर्याप्त भंडार हैं। रूटाइल तथा गार्नेट के अतिरिक्त, मोनाज़ाइट तथा इल्मेनाइट जैसे सामरिक महत्व के खनिज रेतों के लिए—केरल सबसे आगे है। राजस्थान में यूरेनियम, अभ्रक, बेरिलियम के अतिरिक्त, कॉपर, लेड, जिंक जैसे अलौह धातु प्रचुर मात्रा में पाये जाते हैं। बेरूज (aquamarine) तथा मरकत (पन्ना) के सदृश बहुमूल्य रत्न भी राजस्थान में खानों से प्राप्त किये जाते हैं। गुजरात, आसाम तथा महाराष्ट्र पैट्रोलियम में समृद्ध हैं। कोयला पश्चिमी बंगाल का मुख्य खनिज है। काश्मीर में कोयले तथा ऐलुमिनियम अयस्क के निक्षेप विद्यमान हैं। सिक्किम में तांबा तथा लोहा अयस्कों के अतिरिक्त, मैग्नेसाइट के निक्षेप भी विद्यमान हैं।

प्रश्न

13.1 निम्नलिखित की व्याख्या कीजिए:

(i) खनिज
(ii) अयस्क
(iii) गैंग
(iv) गालक
(v) धातुमल
(vi) निस्तापन
(vii) भर्जन
(viii) प्रगलन

13.2 अयस्क-प्रसाधन क्या है? अयस्क-प्रसाधन में कौन सी विधियां प्रयुक्त की जाती हैं?

13.3 जिंक ऑक्साइड (ZnO) को कार्बन के साथ गर्म करके जिंक धातु में अपचित किया जा सकता है, परन्तु (Cr_2O_3) को नहीं। ऐसा क्यों होता है?

13.4 विद्युत-अपघटनी परिष्करण क्या है?

13.5 (i) बॉक्साइट से ऐलुमिनियम तथा (ii) कॉपर पाइराइट से कॉपर प्राप्त करने में निहित सिद्धान्तों को समझाइए।

13.6 खर्परण (क्यूपेलीकरण) क्या है?

13.7 वैन-आर्केल विधि क्या है?

13.8 सैलों को किस प्रकार वर्गीकृत किया जाता है ? उदाहरण दीजिए।

13.9 क्षेत्र परिष्करण क्या होता है ?

13.10 (i) फेन प्लावन विधि, तथा (ii) सायनाइड प्रक्रम के बारे में बताइए।

13.11 निम्नलिखित धातुओं में से अशुद्धियाँ किस प्रकार निष्कासित की जाती है ?

(i) कॉपर धातु से Cu_2O की अशुद्धि,

(ii) आयरन से कार्बन की अशुद्धि,

(iii) सिल्वर से कॉपर की अशुद्धि,

(iv) कॉपर से प्लैटिनम की अशुद्धि,

(v) द्रव मर्करी से अविलेय रेत तथा दूसरे कण।

एकक 14

संक्रमण या *d*-ब्लॉक तत्व

(Transition or *d*-Block Elements)

हाइड्रोजन, क्षार एवं क्षारीय मृदा धातु, बोरॉन, कार्बन, नाइट्रोजन, आक्सीजन तथा हैलोजन फैमिली के तत्व तथा शून्य ग्रुप के दुर्लभ या उत्कृष्ट गैसों जैसे तत्व सामूहिक रूप से आवर्त सारणी के मुख्य या निरूपक तत्व कहलाते हैं। इनमें से कुछ *s*-ब्लाक के तथा अन्य *p*-ब्लाक के तत्व हैं। बाह्यतम ऊर्जा कोश के *s*-या *p*-कक्षक में प्रवेश करने वाले तत्व के अन्तिम या अभिलक्षणिक इलेक्ट्रॉन के बाद से यह समूहीकरण होता है। प्रस्तुत एकक में हम उन तत्वों का वर्णन करेंगे जिनमें तत्वों के अभिलक्षणिक या विभेदक इलेक्ट्रॉन उस *d*-कक्षक में प्रवेश करता है जिसकी मुख्य क्वाण्टम संख्या पहले से ही भरे हुए *s*-कक्षक की मुख्य क्वाण्टम संख्या से एक कम होती है। *d*-ब्लॉक तत्वों की तीन सम्पूर्ण श्रेणियां तथा ऐक्टिनियम तत्व, जो चौथी श्रेणी का प्रथम तत्व है, सारणी 14.1 में दिये गये हैं। इस श्रेणी के कुछ तत्व प्रयोगशाला में बनाये गये है परन्तु वे पूर्णतया अभिलक्षित नहीं किये गये हैं तथा इसीलिये उनको यहां सारणी में नहीं दिखाया गया है।

d-ब्लॉक के सभी तत्व धातु हैं। उनमें अत्यधिक बहुमूल्य धातु जैसे स्वर्ण तथा अन्य कीमती धातु जैसे सिल्वरत या प्लैटिनम शामिल हैं। कॉपर औद्योगिक रूप से महत्वपूर्ण है तथा लोहा संरचनात्मक सामर्थ्य के लिए अत्यधिक महत्वपूर्ण है और यह बहुतायत में पाया जाता है। आजकल का अद्भुत तत्व टाइटेनियम भी *d*-ब्लॉक तत्वों में विद्यमान है।

सारणी 14.1

d-ब्लॉक तत्व

21 Sc [Ar] $4s^23d^1$	22 Ti $4s^23d^2$	23 V $4s^23d^3$	24Cr* $4s^13d^5$	25 Mn $4s^23d^5$	26 Fe $4s^23d^6$	27 Co $4s^23d^7$	28 Ni $4s^23d^8$	29 Cu* $4s^13d^{10}$	30 Zn $4s^23d^{10}$
39 Y [Kr] $5s^24d^1$	40 Zr $5s^24d^2$	41Nb* $5s^14d^4$	42Mo* $5s^14d^5$	43 Tc* $5s^14d^6$	44 Ru* $5s^14d^7$	45 Rh* $5s^14d^8$	46 Pd* $5s^04d^{10}$	47 Ag* $5s^14d^{10}$	48 Cd $5s^24d^{10}$
57 La [Xe] $6s^25d^1$	72 Hf $6s^25d^2$	73 Ta $6s^25d^3$	74 W $6s^25d^4$	75 Re $6s^25d^5$	76 Os $6s^25d^6$	77 Ir $6s^25d^7$	78 Pt* $6s^15d^9$	79 Au* $6s^15d^{10}$	80 Hg $6s^25d^{10}$
89 Ac [Rn] $7s^26d^1$	104	105	106	107	108	109	110	111	112

*असंगत इलेक्ट्रॉनिक विन्यास किसी पंक्ति के सभी तत्वों में उत्कृष्ट गैस का अभ्यन्तर इलेक्ट्रॉनिक विन्यास होता है। यह पंक्ति में प्रथम तत्व के लिए दिखाया गया है।

सारणी 14.1 को देखने पर यह ज्ञात होता है कि अनेक तत्वों का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास विसंगत है। वे कक्षकों में इलेक्ट्रॉन भरने के साधारण नियमों का पालन नहीं करते हैं। इसका कारण है कि बृहत्तर परमाणुक ऊर्जा कोशों युक्त इन तत्वों में *ns* तथा $(n-1)$ *d*-कक्षकों की कक्षक उर्जाएं परस्पर इतनी अधिक निकट होती हैं कि वे अकेले सामान्य व्यापकीकरण नियमों द्वारा नियन्त्रित नहीं की जा सकती हैं।

14.1 परिभाषा तथा इलेक्ट्रॉनिक विन्यास

किसी आवर्त में तत्वों के गुणों में तथा ऑक्साइडों के क्षारीय से अम्लीय व्यवहार तक संक्रमण, आवर्त के *s* तथा *p*-तत्वों में सुस्पष्ट है जैसा कि Li तथा Na-आवर्तों के लिए देखा गया है। इसका कारण है कि *s* तथा *p*-कक्षकों की ऊर्जाएं सुस्पष्ट रूप से भिन्न होती हैं। *d*-कक्षकों की ऊर्जाएं न

केवल उसी कोश के *d*-कक्षकों की ऊर्जाओं के काफी समान होती है बल्कि अगले उच्चतर मुख्य क्वाण्टम संख्या के *s*-तथा *p*-कक्षकों की ऊर्जाओं के भी समान होती है। *d*-कक्षक आसानी से अगले उच्चतर मुख्य क्वाण्टम संख्या के *s* तथा *d*-कक्षकों के साथ संकरित होते हैं। किसी कोश के *d*-कक्षकों के भरते समय गुणों में संक्रमण बहुत ही क्रमिक होता है। यह क्रमिक परिवर्तन *d*-ब्लॉक तत्वों की प्रथम श्रेणी में देखा गया है जो स्कैंडियम से प्रारम्भ होती है परन्तु अन्य दो श्रेणियों में यह कम दृष्टिगोचर होता है। इन तत्वों का सर्वसामान्य लक्षण ज्ञात करने के लिए, जो संक्रमण तत्वों के लिए परिभाषा के रूप में प्रयुक्त किया जा सकता है, अनेक प्रयास किए गए परन्तु उनमें से कोई भी पूर्णतया सफल नहीं हुआ। फिर भी, निम्नलिखित को एक सम्भव परिभाषा माना जा सकता है।

संक्रमण तत्व वे तत्व हैं, जिनके सरल आयनों में से कम से कम एक में *d*-इलेक्ट्रॉनों का एक अपूर्ण बाह्य कोश होता है जिनमें 1 तथा 9 के मध्य के इलेक्ट्रॉन विद्यमान होते हैं।

यह परिभाषा भी अपवाद रहित नहीं है। सारणी 14.1 में दिये गये कुछ इलेक्ट्रॉनिक विन्यास असंगत हैं क्योंकि इलेक्ट्रॉन को भरने के लिए प्रयुक्त सरल नियम पर्याप्त नहीं हैं। ये विन्यास परमाणुओं के प्रायोगिक प्रमाण पर आधारित हैं तथा आयनों एवं अणुओं के बनने के समय परिवर्तित हो सकते हैं। क्योंकि ऊर्जा कोशों में पांच *d*-कक्षक होते हैं तथा प्रत्येक कक्षक में दो इलेक्ट्रॉन होते हैं इसलिए *d*-ब्लॉक तत्वों में 10 कॉलम या ग्रुप होते हैं।

14.2 सामान्य अभिलक्षणिक गुण

(i) **गुणों में समानता:** *s*-तथा *p*-ब्लॉक के तत्वों के असमान, *d*-ब्लॉक के तत्व गुणों में कुछ क्षैतिज समानता प्रदर्शित करते हैं। अन्य तत्वों की भांति वे ग्रुप में ऊर्ध्वाधर समानताएं भी दिखाते है।

(ii) **धात्विक गुण:** वे सभी धातु हैं। कॉपर ग्रुप के तत्वों तक उनका विद्युत धनात्मक गुण क्रमिक रूप से घटता है। जिंक ग्रुप के तत्व स्पष्टतया अधिक अभिक्रियाशील है। ये धातु अनुमानित अभिक्रियाशीलता की अपेक्षा सामान्यतया कम अभिक्रियाशीलता दिखाते हैं। अपने इलेक्ट्रोड विभवों के अनुसार इन धातुओं को अम्लों से हाइड्रोजन विस्थापित करनी चाहिए परन्तु वे ऐसा नहीं करते। इसका कारण है कि इन धातुओं की सतह अविलेय, अपेक्षाकृत अक्रिय तथा संलगन (चेपदार) ऑक्साइडों से ढकी रहती है। क्रोमियम अति महत्वपूर्ण संक्षारण (corrosion) प्रतिरोधी धातु है।

(iii) **परिवर्ती संयोजकता:** वे सामान्यतया परिवर्ती ऑक्सीकरण अवस्थाएं प्रदर्शित करते हैं। किसी तत्व की इन बहुऑक्सीकरण अवस्थाओं में एक इकाई का अन्तर होता है (सारणी 14.2)। कुछ *p*-ब्लॉक के तत्व भी बहु-ऑक्सीकरण अवस्थाएं प्रदर्शित करते हैं परन्तु उनमें प्राय: दो इकाईयों का अन्तर होता है। शून्य तथा ऋण ऑक्सीकरण अवस्थाएं केवल संकर यौगिकों में ही सम्भव है।

सारणी 14.2

प्रथम *d*-ब्लॉक श्रेणी के तत्वों के कुछ गुण

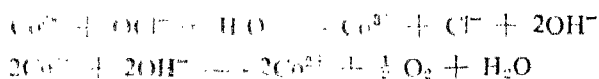
तत्व	इलेक्ट्रॉनिक विन्यास [Ar]$3d^x$ $4s^y$	अयुग्मित *d*-इलेक्ट्रॉन + कुल *s*-इलेक्ट्रॉन की संख्या	घनत्व (ग्रा/सेमी³)	परमाणु त्रिज्या (ऐंगस्ट्रॉम)	गलनांक (के)	क्वथनांक (के)	प्रथम आयनन ऊर्जा (किजू मोल⁻¹)	विद्युत्-ऋणात्मकता (पालिंग के अनुसार)	स्थायी ऑक्सीकरण अवस्थाएं
Sc	d^1s^2	3	3.01	1.64	1812	3003	633	1.30	3
Ti	d^2s^2	4	4.51	1.47	1941	3533	659	1.40	4,3
V	d^3s^2	5	6.10	1.35	2173	3723	650	1.60	5,4,3
Cr	d^5s^1	6	7.19	1.30	2148	2753	653	1.88	6,3,2
Mn	d^5s^2	7	7.43	1.35	1518	2370	713	2.07	7,4,2
Fe	d^6s^2	6	7.86	1.26	1809	3273	762	2.10	3,2,0
Co	d^7s^2	5	8.90	1.25	1768	3173	759	2.10	3,2,0
Ni	d^8s^2	4	8.90	1.25	1726	3003	736	2.10	2,0
Cu	$d^{10}s^1$	3	8.92	1.28	1356	2868	7458	2.60	2,1
Zn	$d^{10}s^2$	2	7.14	1.37	692	1180	906	2.84	2

(iv) **गुणों में क्रमिक परिवर्तन** किसी आन्तरिक कोश के *d*-कक्षक में एक इलेक्ट्रॉन के बढ़ाने का प्रभाव इतना अधिक सुस्पष्ट नहीं होता है जितना कि किसी बाह्य *s* या *p*-कक्षक में एक इलेक्ट्रॉन बढ़ाने का होता है। इस प्रभाव के कारण परमाणु त्रिज्याएं क्रमिक रूप से कुछ-कुछ घटती हैं तथा यह प्रथम आयनन ऊर्जाओं एवं विद्युत ऋणात्मकताओं में क्रमिक वृद्धि द्वारा प्रदर्शित किया जाता है।

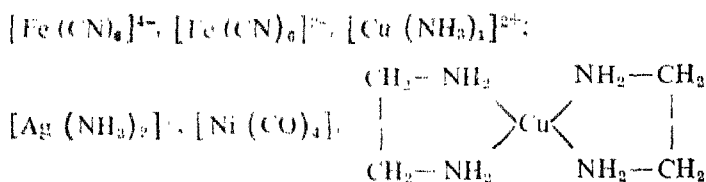
गलनांक तथा क्वथनांक भी परिवर्तित होते हैं परन्तु ये इतने अधिक नियमित रूप से परिवर्तित नहीं होते (सारणी 14.2)।

(v) **उत्प्रेरकी सक्रियता :** ये तत्व तथा इनके कुछ यौगिक उत्प्रेरकी सक्रियता प्रदर्शित करते हैं। यह श्रेय अधिकांशतः उन तत्वों को ही दिया जाता है जो सरलता से एक संयोजकता अवस्था से दूसरी संयोजकता अवस्था में परिवर्तित हो जाते हैं। आयरन, निकेल तथा प्लैटिनम महत्वपूर्ण धात्विक उत्प्रेरक हैं। वैनेडियम पेन्टाऑक्साइड सल्फ्यूरिक अम्ल के निर्माण के लिए संस्पर्श प्रक्रम में उपयोग किया जाता है।

[illegible] द्वारा उत्प्रेरित किया जाता है।

$$Co^{2+} + OCl^- + H_2O \longrightarrow Co^{3+} + Cl^- + 2OH^-$$
$$2Co^{3+} + 2OH^- \longrightarrow 2Co^{2+} + \tfrac{1}{2}O_2 + H_2O$$

(vi) संकर आयन निर्माण : *d*-ब्लॉक के तत्व रिक्त तथा आधे भरे कक्षकों की उपस्थिति के कारण आसानी से संकर आयन तथा अणु बनाते हैं। इन तत्वों में संकरण विशेष रूप से $(n-1)d$, ns तथा np कक्षकों के मध्य होता है। निम्न संरचनाओं युक्त कुछ समन्वय संकर (coordination complexes) अति सामान्य हैं :

$[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$, $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$;

$[Ag(NH_3)_2]^+$, $[Ni(CO)_4]$, $$\begin{array}{ccc} CH_2-NH_2 & & NH_2-CH_2 \\ | & \rangle Cu \langle & | \\ CH_2-NH_2 & & NH_2-CH_2 \end{array}$$

संकर रासायनिक संयोजन है जिनमें केन्द्रीय परमाणु (सामान्यतया धातु) या आयन, अनेक दूसरे आयनों या अणुओं द्वारा, जो पहले से ही सामान्य प्रकार से बने होते हैं, घिरा रहता है। प्रतिवेशी आयनों या अणुओं को **संलग्नी** (ligands) कहते हैं। संलग्नी केन्द्रीय परमाणु के साथ उपसहसंयोजकता आबन्धों (coordinate bonds) द्वारा जुड़े होते हैं। किसी निश्चित संयोजन में, संलग्न लिगन्डों की संख्या केन्द्रीय आयन की **समन्वय संख्या** (coordination number) (संक्षिप्त रूप से C.N.) के द्वारा निरूपित करते हैं। संकर आयन कुछ अल्प या अधिक सीमा तक अपने अवयव इकाईयों में वियोजित होते हैं। यदि कोई केन्द्रीय परमाणु किसी संलग्नी के साथ केवल एक ही बिन्दु पर संलग्न होता है, तो ऐसे संलग्नी को एक-दंती (monodentate) कहते हैं। एक-दंती संलग्नीयों के कुछ उदाहरण CN^-, NH_3, CO, H_2O आदि हैं। एथिलीन डाइऐमीन ($NH_2-CH_2-CH_2-NH_2$) केवल एक ही Cu^{2+} आयन को दोनों ऐमीन समूहों पर संलग्न कर सकता है। यह एक द्वि-दंती (bidentate) संलग्नी है। त्रि-, चतु:-तथा कुछ उच्च क्रम के संलग्नी भी ज्ञात हैं। किसी केन्द्रीय आयन को एक से अधिक बिन्दुओं पर आकर्षित करके किसी बहुदंति संलग्नी के घेरने के सामर्थ्य को **कीलेटन** (chelation) कहते हैं तथा इस प्रकार बने संकरों को **कीलेट** (chelates) कहते हैं। एथिलीन डाइऐमीन कीलेट संकर बनाता है।

(vii) अंतराकाशी यौगिक (Interstitial Compounds) : *d*-ब्लॉक के तत्व अपनी लटिसों में स्थित खाली जगहों में केवल लघु आकार के परमाणुओं को ही नहीं लेते हैं, बल्कि कठोर तथा दृढ़ संरचनाओं को बनाने के लिए उनके साथ आबन्ध को भी बनाते हैं। अत, स्टील (इस्पात) तथा ढलवां लोहा (cast iron) कार्बन के साथ अंतराकाशी यौगिक बनाने के कारण कठोर होते हैं। किसी धातु में अन्य परमाणुओं की अंतराकाशी-उपस्थिति (interstitial presence) धातु में परमाणुओं को

सरकने से रोकती है तथा आघातवर्धनियता एवं तन्यता के गुण थोड़ी या अधिक सीमा तक समाप्त हो जाते हैं। साथ ही साथ धातु की तनिष्णुता (tenacity) बढ़ जाती है।

(viii) **मिश्रधातु निर्माण :** क्योंकि *d*-ब्लॉक के तत्वों के परमाणु आकार काफी समान है, अतः वे क्रिस्टल लैटिसों में परस्पर एक दूसरे को प्रतिस्थापित कर सकते हैं। ये ठोस विलयन तथा चिकने मिश्र धातु बनाते हैं। ऐसे मिश्र धातु कठोर परन्तु व्यावहारिक होते हैं तथा उनके गलनांक प्रायः उच्चतर होते हैं। क्रोमियम, वैनेडियम, मॉलिब्डेनम, टंगस्टन एवं मैंग्नीज के स्टील तथा स्टेनलेस स्टील मिश्र-धातुओं के इस ग्रुप के अन्तर्गत आते हैं।

(ix) **रंगीन आयनों का निर्माण :** अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों युक्त यौगिक सामान्यतया दृश्य परिसर में प्रकाश अवशोषित करते हैं तथा इसलिए रंगीन होते हैं। अवशोषित तथा उत्सर्जित (प्रेक्षित) रंगों के बीच सम्बन्ध सारणी 14.3 में दिये गये हैं। ये पूरक रंगों* के युग्म हैं। कुछ सामान्य संकरों के रंग सारणी 14.4 में दिये गये हैं।

सारणी 14.3

पदार्थों के प्रेक्षित तथा अवशोषित रंग

अवशोषित रंग	प्रेक्षित रंग
अवरक्त	श्वेत
लाल	नीला-हरा
नारंगी	नीला
पीला	जामुनी (इन्डिगो)
पीला-हरा	बैंगनी
हरा	नील लोहित (पर्पल)
नीला-हरा	लाल
नीला	नारंगी
जामुनी (इन्डिगो)	पीला
बैंगनी	पीला-हरा
पराबैंगनी	श्वेत

*यदि दो रंगों के प्रकाश आपस में मिलकर श्वेत प्रकाश देते हैं, तो इन रंगों को पूरक कहा जाता है।

सारणी 14.4

कुछ संकरों के रंग

$[Co(H_2O)_6]^{2+}$	गुलाबी (पिंक)
$[Cr(H_2O)_6]^{2+}$	बैंगनी
$[Cu(H_2O)_6]^{2+}$	हल्का-नीला
$[Cu(H_2O)_2(NH_3)_4]^{2+}$	गहरा नीला
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	पीला
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	नारंगी-लाल
$[Ni(H_2O)_6]^{2+}$	हरा
$[Ni(NH_3)_6]^{2+}$	नीला

(x) *d*-ब्लॉक तत्वों में अनुचुम्बकत्व: आयन, परमाणु तथा अणु जिनके कक्षकों में अयुग्मित इलेक्ट्रॉन होते हैं, उनसे सम्बधित पदार्थ अनुचुम्बकीय होते हैं। चुम्बकीय क्षेत्र की उपस्थिति में ऐसे पदार्थों का भार अधिक हो जाता है। *d*-ब्लॉक के तत्वों तथा यौगिकों में अनुचुम्बकत्व बिल्कुल सामान्य है। किसी पदार्थ के घटक कणों में अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या बढ़ने पर अनुचुम्बकत्व बढ़ता है। सारणी 14.5 में कुछ आयनिक स्पीशीजों के चुम्बकीय आघूर्ण (magnetic moment) दिए गए हैं।

सारणी 14.5

कुछ आयनिक स्पीशीजों के चुम्बकीय आघूर्ण

आयन	इलेक्ट्रॉनिक विन्यास	अयुग्मित इलेक्ट्रॉनों की संख्या	चुम्बकीय आघूर्ण
Ti^{3+}	d^1s^0	1	1.77
V^{3+}	d^2s^0	2	2.75
Cr^{3+}	d^3s^0	3	3.80
Mn^{2+}	d^5s^0	5	5.85
Fe^{2+}	d^6s^0	4	5.10
Fe^{3+}	d^5s^0	5	5.85
Cu^{+}	$d^{10}s^0$	0	0.0
Cu^{2+}	d^9s^0	1	1.95
Zn^{2+}	$d^{10}s^0$	0	0.0

(xi) **समावयवता :** d-ब्लॉक तत्वों के कुछ यौगिक ज्यामितीय तथा प्रकाशीय समावयवता प्रदर्शित करते हैं। हम इन समावयवताओं के बारे में **कार्बनिक रसायन** (एकक 16) में पढ़ेंगे। प्रस्तुत पाठ्यक्रम में अकार्बनिक यौगिकों की समावयवता के बारे में अधिक बताना सम्भव नहीं है।

14.3 संकरों की नाम पद्धति के लिए नियम*

1. अन्-आयनिक संकरों को एक शब्द का नाम दिया गया है। आयनिक संकरों में, धनायनों तथा ऋणायनों को पृथक रूप में नाम दिये जाते हैं। धनायन पहले तथा ऋणायन बाद में लिखा जाता है।

2. उदासीन संलग्नी अणुओं के रूप में नामांकित किये जाते हैं। ऋण-आयनी संलग्नीयों के नामों के अंत में e अक्षर को o अक्षर में बदल दिया जाता है। धन-आयनिक संलग्नीयों के नाम-ium शब्द पर समाप्त होते हैं। परन्तु कुछ संलग्नी अपने रूढ़ नामों को ही रखते हैं, यद्यपि वे नियम का उल्लंघन करते हैं। कुछ संलग्नीयों के उदाहरण निम्न हैं :

   H_2O, एक्वो; NH_3, ऐमीन; CO, कार्बोनिल; NO, नाइट्रोसिल;
   $NH_2—CH_2—CH_2—NH_2$, एथिलीन डाइऐमीन;
   F^-, फ्लुओरो ;
   Cl^-, क्लोरो;
   Br^-, ब्रोमो,
   OH^-; हाइड्रॉक्सो ;
   CN^- साइनो,
   $C_2O_4^{2-}$, ऑक्सेलेटो ;
   NCS^-, थायोसाइनेटो
   $[NH_2—NH_3]^+$, हाइड्रैजिनियम

3. किसी सकर में सबसे पहले संलग्नी लिखे जाते हैं तथा इनके लिखने का क्रम—ऋणायनी संलग्नी, उदासीन संलग्नी तथा धनायनी संलग्नी होता है। इनके नाम मिलकर एक शब्द का रूप ले लेते हैं। संलग्नीयों के प्रत्येक समूह में, उनको बढ़ती हुई जटिलता के क्रम में लिखा जाता है। समरूप संलग्नीयों की संख्या सरल अप्रतिस्थापित संलग्नीयों के लिए द्वि-(डाइ), त्रि-(ट्राई), चतुः-(टेट्रा) आदि पूर्वलग्नों के द्वारा, तथा प्रतिस्थापित संकर संलग्नीयों के लिए द्वित-(बिस), त्रित-(ट्रिस), चतुष्ट-(टेट्राकिस), आदि द्वारा प्रदर्शित की जाती है। किसी संकर में केन्द्रीय परमाणु का नाम बाद में तथा संलग्नीयों के नामों के साथ-साथ लिखा जाता है तथा इसकी ऑक्सीकरण अवस्था, यदि कोई होती

*संकरों की नाम पद्धति उनके अंग्रेजी नामों के आधार पर की गई है।

है, तो रोमन संख्या द्वारा कोष्ठक में तुरंत बाद निर्दिष्ट की जाती है। यदि संकर एक धनायन या उदासीन अणु है तो केन्द्रीय परमाणु का नाम अपरिवर्तित रहता है। यदि संकर एक ऋणायन है, तो केन्द्रीय परमाणु के नाम के बाद अनुलग्न,-एट (-ate) लगाया जाता है।

उदाहरण :

$K_3[Fe(CN)_6]$ — पोटैशियम हेक्सासायनोफैरेट (III)
(धनायन) (ऋणायन)

$K_4[Cu(CN)_6]$ — पोटैशियम हेक्सासायनोक्यूपरेट (II)

$K[Ag(CN)_2]$ — पोटैशियम डाइसायनोआर्जेन्टेट (I)

$K_2[HgCl_4]$ — पोटैशियम टेट्राक्लोरोमरक्यूरेट (II)

$[Pt(NH_3)_3(NO_2)Cl_2]Br$ — डाइ क्लोरोनाइट्रोट्राइएमीन प्लेटिनम (IV) ब्रोमाइड
(धनायन) (ऋणायन)

$[\{(C_6H_5)_3P\}_3Rh]Cl$ — ट्रिस (ट्राइफेनिल फॉस्फीन) रोडियम (I) क्लोराइड
(धनायन) (ऋणायन)

$[Cu(H_2O)_2(NH_3)_4]SO_4$ — डाइएक्वोटेट्राएमीन कॉपर (II) सल्फेट
(धनायन) (ऋणायन)

14.4 संकर निर्माण के अनुप्रयोग

संकर तथा संकर निर्माण की विधियां अनेक प्रकार से उपयोगी पाई गई हैं। इनके कुछ उपयोग निम्न प्रकार संक्षिप्त रूप में वर्णित किये गये हैं।

(i) **रंजन :** रंगबन्धक (mordant) अविलेय पदार्थ हैं जो रंगे जाने वाले रेशों पर समान रूप से निक्षेपित हो जाते हैं। इसके बाद ये रंजकों के अणुओं के साथ संकर बना कर संलग्न हो जाते हैं तथा रंजक को रेशों पर स्थायी रूप से लगे रहने में सहायता प्रदान करते हैं। कुछ उल्लेखनीय रंग बंधक $Fe(OH)_3$ तथा $Al(OH)_3$ है।

(ii) **आयनिक सान्द्रताओं का नियन्त्रण :** किसी विलेय विद्युत-अपघट्य की अन्-आयनिक अवस्था में प्राप्यता संकर निर्माण के द्वारा सुविधापूर्वक निश्चित की जा सकती है। विद्युत-लेपन द्रव में, सिल्वर की बहुत बड़ी मात्रा $K[Ag(CN)_2]$ के रूप में बनी रहती है जो इस रूप में बहुत थोड़े ही Ag^+ आयन प्रदान करती रहती है, परन्तु विद्युत-लेपन के लिए सिल्वर की सम्पूर्ण मात्रा प्राप्त हो सकती है। $[Ag(CN)_2]^-$ का Ag^+ तथा CN^- आयनों में आयनन बहुत कम होता है।

गुणात्मक तथा परिमाणात्मक विश्लेषण में, कुछ विशिष्ट आयनों की सान्द्रताओं का इतना अधिक कम किया जा सकता है कि अभिकर्मक के डालने पर कोई प्रतिक्रिया नहीं होती है। तब असंकुलन आयन या न्यून संकुलन आयन अभिज्ञात तथा आकलित किये जा सकते हैं। इस अनुप्रयोग को आयनों का **प्रच्छादन** (masking) कहते हैं।

जब Cd^{2+} आयनों का परीक्षण किया जाता है, तो KCN कॉपर आयनों (Cu^{2+}) के लिए प्रच्छादक (masking agent) के रूप में उपयोग किया जाता है। Cu^{2+} आयन ट्राइसायनोक्यूप्रेट (I), $[Cu(CN)_3]^{2-}$, आयन बनाते हैं जो टेट्रासाइनोकैडमियेट (II), $[Cd(CN)_4]^{2-}$, आयनों की अपेक्षा कम आयनित होते हैं।

पॉलिफॉस्फेट कठोर जल में उपस्थित Ca^{2+} आयनों को विलेय अवस्था में रखता है तथा बॉयलरों में पपड़ी के बनने से रोकता है। EDTA लवण (सोडियम एथिलीन डाइऐमीन, टेट्राऐसीटेट) संकुलमितीय अनुमापनों (complexometric titrations) में उपयोग किया जाता है। निकेल का आकलन अविलेय संकर के रूप में करने के लिए, डाईमेथिल ग्लाइऑक्सिम इस्तेमाल किया जाता है।

14.5 स्कैंडियम, टाइटेनियम तथा वैनेडियम ग्रुपों के धातु

टाइटेनियम (Ti) तथा जर्कोनियम (Zr) इस ग्रुप के सबसे अधिक बहुलता में पाये जाने वाले धातु हैं। टाइटेनियम हल्के स्थायी मिश्र-धातुओं को बनाने के लिए महत्वपूर्ण है। इन मिश्र-धातुओं की तनन सामर्थ्य उच्च होती है। TiO_2 तथा ZrO_2 असाधारण श्वेत कठोर पेंट वर्णक के रूप में इस्तेमाल किये जाते हैं। $TiCl_4$ एक द्रव है जो लगभग 409 के ताप पर उबलता है। इसकी वाष्प, आर्द्रता के साथ अभिक्रिया करके TiO_2 तथा HCl बनाती है। टाइटेनियम टेट्राक्लोराइड सघन श्वेत धूमपट उत्पन्न करने तथा व्योम लेखन (sky writing) के लिए उपयोग किया जाता है।

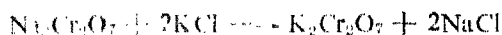
14.6 क्रोमियम तथा मैंग्नीज ग्रुपों के धातु

क्रोमियम (Cr) तथा मैंग्नीज (Mn) अपने-अपने ग्रुपों के अत्यधिक महत्वपूर्ण धातु हैं। मॉलिब्डेनम (Mo) एवं टंगस्टन (W) मैंग्नीज ग्रुप के कुछ अन्य उपयोगी धातु हैं। टंगस्टन विद्युत बल्बों के तंतुओं (filaments) को बनाने के लिए उपयोग किया जाता है क्योंकि यह श्वेत ताप तक गर्म करने पर भी वाष्पित नहीं होता है तथा न ही इसके आकार में कोई विकृति होती है। मॉलिब्डेनम अमोनिया के निर्माण के लिए हैबर प्रक्रम में उत्प्रेरक के रुप में इस्तेमाल किया जाता है। टेक्नीशियम (Tc) प्रकृति में नहीं पाया जाता है। बड़े पैमाने पर दूसरे धातुओं के विद्युत-लेपन या क्रोम लेपन के लिए, क्रोमियम पर्याप्त मात्राओं में उपलब्ध है। यह खरोंच प्रतिरोधी, जंग-रहित, उच्च चमकदार संरक्षी परत बनाता है। क्रोमियम तथा मैंग्नीज उपयोगी मिश्र-स्टील बनाने में इस्तेमाल किये जाते हैं, उनमें से एक या दोनों धातु जंगरोधी इस्पात (स्टेनलेस स्टील) बनाने के लिए उपयोग किये जाते हैं।

क्रोमियम तथा मैंगनीज़ यौगिक अनेक ऑक्सीकरण-अपचयन निकायों में अत्यन्त महत्वपूर्ण हैं।

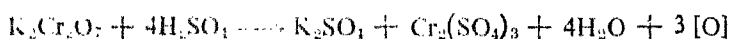
14.6-1 क्रोमियम यौगिक

इसके अधिकांश यौगिक रंगीन होते हैं। इसी कारण तत्व का नाम क्रोमियम रखा गया है (ग्रीक में क्रोमा शब्द का अर्थ है रंग)। क्रोमियम का सबसे अधिक महत्वपूर्ण यौगिक पोटैशियम डाइक्रोमेट, $K_2Cr_2O_7$ है। इसके नारंगी-लाल क्रिस्टल होते हैं। यह सोडियम डाइक्रोमेट तथा पोटैशियम क्लोराइड के गर्म संतृप्त विलयनों को सम-अणुक (equimolar) मात्राओं में मिला कर बनाया जाता है।

$$Na_2Cr_2O_7 + 2KCl \longrightarrow K_2Cr_2O_7 + 2NaCl$$

सोडियम क्लोराइड इन पदार्थों में सबसे कम विलेय होने के कारण, छानकर पृथक कर लिया जाता है। ठंडा करने पर $K_2Cr_2O_7$ के क्रिस्टल बनते हैं। इसकी कुछ महत्वपूर्ण अभिक्रियाएं निम्न हैं :

$$K_2Cr_2O_7 + 4NaCl + 6H_2SO_4 \xrightarrow{\text{गर्म करने पर}} 2KHSO_4 + 4NaHSO_4 + 3H_2O + 2CrO_2Cl_2$$

यह अभिक्रिया, क्रोमाइल क्लोराइड, CrO_2Cl_2 की लाल वाष्प के कारण, जो आसानी से पहचानी जा सकती है, क्लोराइडों के परीक्षण के लिए प्रयुक्त की जाती है।

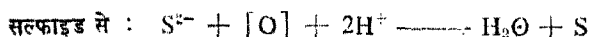
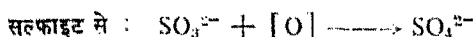
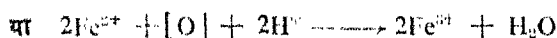
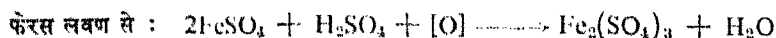
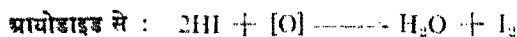
$$K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 \longrightarrow K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4H_2O + 3[O]$$

अम्लीकृत विलयनों में उपलब्ध ऑक्सीजन विभिन्न ऑक्सीकरण अभिक्रियाओं के लिए उपयोग की जाती है। इन अभिक्रियाओं के कुछ उदाहरण निम्न प्रकार हैं।

आयोडाइड से : $2HI + [O] \longrightarrow H_2O + I_2$

फेरस लवण से : $2FeSO_4 + H_2SO_4 + [O] \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$

या $2Fe^{2+} + [O] + 2H^+ \longrightarrow 2Fe^{3+} + H_2O$

सल्फाइट से : $SO_3^{2-} + [O] \longrightarrow SO_4^{2-}$

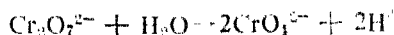
सल्फाइड से : $S^{2-} + [O] + 2H^+ \longrightarrow H_2O + S$

क्षारीय विलयनों में डाइक्रोमेट आयन क्रोमेट आयनों में रूपान्तरित हो जाते हैं :

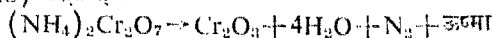
$$Cr_2O_7^{2-} + 2OH^- \longrightarrow 2CrO_4^{2-} + H_2O$$

अम्लीकरण करने पर यह अभिक्रिया प्रतीप दिशा में होने लगती है :

$$2CrO_4^{2-} + 2H^+ \longrightarrow Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

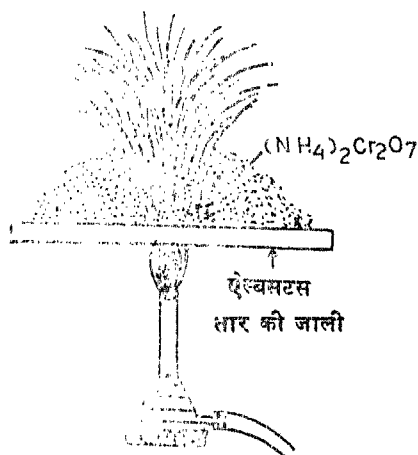
विलयन में डाइक्रोमेट आयन जल के साथ अभिक्रिया करके क्रोमेट आयनों की थोड़ी मात्रा बनाते हैं :

$$Cr_2O_7^{2-} + H_2O \rightarrow 2CrO_4^{2-} + 2H^+$$

अमोनियम डाइक्रोमेट को जैसे ही गर्म करते हैं, इसमें ऊष्माक्षेपी विघटन होता है तथा साथ ही चिनगारियां निकलती हैं (चित्र 14.1)। इस अभिक्रिया को **रासायनिक ज्वालामुखी** (chemical volcano) कहते हैं।

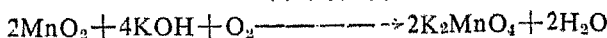
$(NH_4)_2Cr_2O_7 \rightarrow Cr_2O_3 + 4H_2O + N_2 +$ ऊष्मा

नाइट्रोजन के बनने से हल्के हरे रंग का चूर्ण उद्गार प्रभाव उत्पन्न होता है।

चित्र 14.1 **रासायनिक ज्वालामुखी**

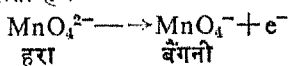
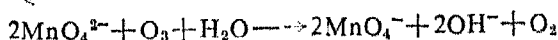
उपयोग : पोटैशियम डाइक्रोमेट फेरस यौगिकों, आयोडाइडों, तथा सल्फाइडों के आकलन के लिए एक बहुत उपयोगी अनुमापक है। यह क्रोम ऐलम, $K_2SO_4Cr_2(SO_4)_3{\cdot}24H_2O$ जैसे दूसरे क्रोमियम के यौगिकों को बनाने के लिए एक प्रारम्भिक पदार्थ है। यह फोटोग्राफी में जिलेटिन की फिल्म को दृढ़ बनाने के लिए तथा रंगाई में रंगबंधक $Cr(OH)_3$ को प्रदान करने के लिए उपयोग किया जाता है।

प्रयोगशाला में कांच के बर्तनों को साफ करने के लिए प्रयुक्त मार्जन-मिश्रण में, सान्द्र सलफ्यूरिक अम्ल तथा $K_2Cr_2O_7$ के कुछ क्रिस्टल होते हैं। यह धीरे-धीरे क्रिया करता है तथा ग्रीजी पदार्थों को ऑक्सीकृत कर देता है। **किन्तु अम्ल तनु होने पर अपना प्रभाव खो देता है।**

14.6-2 मैंगनीज के यौगिक

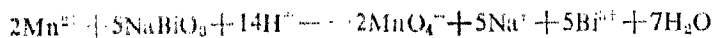
मैंगनीज की सब से अधिक स्थायी संयोजकता अवस्था +2 है। जलयोजित Mn^{2+} आयनों की उपस्थिति के कारण इसके लवणों का रंग हल्का गुलाबी होता है। उपयोगिता तथा व्यापारिक मूल्य की दृष्टि से, सबसे अधिक महत्वपूर्ण मैंग्नीज़ यौगिक **पोटैशियम परमैंग्नेट** $KMnO_4$ है। MnO_2 का खनिज रूप पाइरोलुसाइट है। हरे रंग के पोटैशियम मैंग्नेट K_2MnO_4 को बनाने के लिए MnO_2 को वायु में KOH क्रिस्टलों के साथ गलित किया जाता है।

$$2MnO_2 + 4KOH + O_2 \xrightarrow{\text{गर्म करने पर}} 2K_2MnO_4 + 2H_2O$$

पोटैशियम मैंग्नेट को विद्युत-अपघटन द्वारा या विलयन में ओजोन प्रवाहित करके ऑक्सीकृत किया जाता है।

$$\underset{\text{हरा}}{MnO_4^{2-}} \rightarrow \underset{\text{बैंगनी}}{MnO_4^-} + e^- \quad \text{(ऐनोड अभिक्रिया)}$$

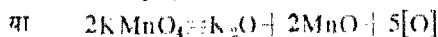
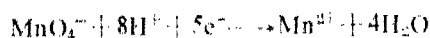
$$2MnO_4^{2-} + O_3 + H_2O \rightarrow 2MnO_4^- + 2OH^- + O_2$$

प्राप्त विलयन को वाष्पीकरण द्वारा सान्द्रित करके $KMnO_4$ के क्रिस्टल प्राप्त होते हैं ।

Mn^{2+} आयनों का MnO_4^- में ऑक्सीकरण नाइट्रिक अम्ल की अधिकता में सोडियम बिस्मथेट के साथ गर्म करके शीघ्रता से तथा परिणामात्मक रूप से किया जाता है ।

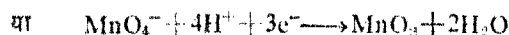
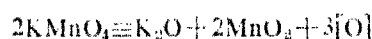
$$2Mn^{2+} + 5NaBiO_3 + 14H^+ \longrightarrow 2MnO_4^- + 5Na^+ + 5Bi^{3+} + 7H_2O$$

परमैंग्नेट आयन लगभग सबसे अच्छा ऑक्सीकारक है । यह H_2S, SO_2, सल्फाइटों, थायोसल्फेटों, नाइट्राइटों, आयोडाइडों, ब्रोमाइडों, क्लोराइडों तथा फेरस लवणों को ऑक्सीकृत करता है।

किसी अपचायक को अम्लीय माध्यम में डालने पर निम्न अभिक्रिया होती है :.

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \longrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

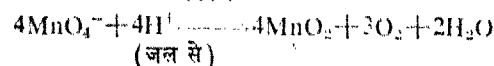
या $$2KMnO_4 = K_2O + 2MnO + 5[O]$$

क्षारीय माध्यम में, अपचायक डालने पर $KMnO_4$ से MnO_2 बनता है ।

$$2KMnO_4 = K_2O + 2MnO_2 + 3[O]$$

या $$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \longrightarrow MnO_2 + 2H_2O$$

उदासीन जलीय विलयनों में भी किसी अपचायक डालने पर समान परिवर्तन होता है । $KMnO_4$ की तनु H_2SO_4 से अम्लीकृत ऑक्सैलिक अम्ल या ऑक्सैलेट विलयनों पर क्रिया, Mn^{2+} आयनों द्वारा स्वोत्प्रेरित होती है :

$$H_2C_2O_4 + [O] \longrightarrow H_2O + 2CO_2$$

पोटैशियम परमैंग्नेट का जलीय विलयन प्रकाश की उपस्थिति में धीरे-धीरे विघटित होता रहता है तथा भूरे रंग का MnO_2 निक्षेपित होता है ।

$$4MnO_4^- + \underset{\text{(जल से)}}{4H^+} \xrightarrow{\text{प्रकाश}} 4MnO_2 + 3O_2 + 2H_2O$$

परमैंग्नेट, सांद्र क्षारों में मैंग्नेट, MnO_2 तथा ऑक्सीजन बनाता है ।

$$2KMnO_4 \longrightarrow K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2$$

यह सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल के साथ अभिक्रिया करके सहसंयोजक, अत्यधिक विस्फोटक हरे रंग का तैलीय Mn_2O_7 बनाता है । (यह अभिक्रिया अत्यधिक खतरनाक होती है, अतः नहीं करनी चाहिए) । पोटैशियम परमैंग्नेट 523 के ताप तक गर्म करने पर पोटैशियम मैंग्नेट, MnO_2 तथा O_2 में विघटित हो जाता है ।

उपयोग :

यह प्रयोगशाला तथा उद्योग में एक ऑक्सीकारक के रूप में इस्तेमाल किया जाता है । यह फेरस लवणों, ऑक्सैलेटों तथा दूसरे अपचायकों का आकलन करने के लिए एक सुविधाजनक आयतनमितीय ऑक्सीकारक है । यह कुंओं के जल के रोगाणुनाशन के लिए उपयोग किया जाता है ।

14.7 ग्रुप VIII (आयरन ग्रुप) के धातु

इस ग्रुप के धातु तीन त्रिसंयुज (triads) बनाते हैं। अनेक महत्वपूर्ण धातु इस ग्रुप के अन्तर्गत आते हैं। इनमें से कुछ आयरन (Fe), कोबाल्ट (Co) तथा निकेल (Ni) हैं। हम यह भी जानते हैं कि प्लैटिनम (Pt) उत्कृष्ट धातु तथा महत्वपूर्ण उत्प्रेरक है। पैलेडियम (Pd) अब श्वेत जवाहरात के लिए बहुत प्रसिद्ध हो रहा है। सिल्वर की वस्तुओं पर पैलेडियम की पतली परत सिल्वर को मलीन नहीं होने देती है। पैलेडियम वायुमंडलीय H_2S से भी प्रभावित नहीं होता है।

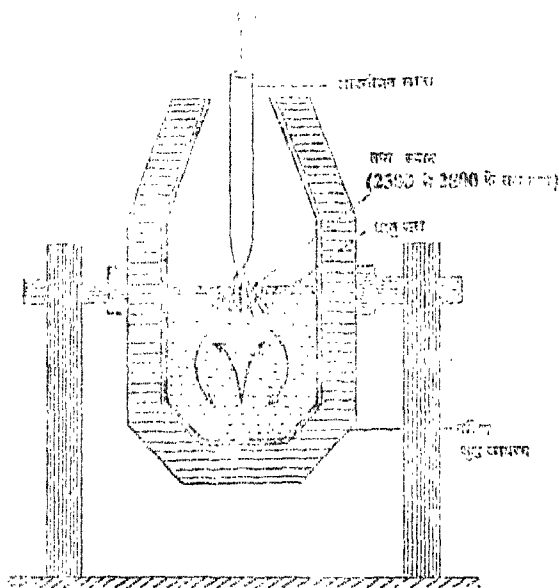
स्वर्ण की भांति, प्लेटिनम अम्लराज (aqua regia) में घुलकर H_2PtCl_6 बनाता है। धातु पर ऑक्सी अम्लों की कोई क्रिया नहीं होती है किन्तु क्रिया होने पर संकर का निर्माण होता है।

यहां पर हम केवल आयरन के बारे में कुछ महत्वपूर्ण तथ्य जानना चाहेंगे। आयरन ऑक्साइड से धातु के निष्कर्षण में होने वाले रासायनिक परिवर्तन एकक 13 में वर्णित किये गये हैं।

14.7-1 आयरन तथा स्टील

वात्या भट्टी से प्राप्त आयरन में लगभग 5 प्रतिशत कार्बन होती है। इसको **कच्चा लोहा** (pig iron) कहते हैं। यह **ढलवां लोहा** भी कहलाता है क्योंकि इसको अच्छी प्रकार ढाला जा सकता है। ढलवां लोहा ठंडा करने पर थोड़ा सा फैलता है। ढलवां लोहा जंग-प्रतिरोधी है तथा मल-निर्यास (sewage) पाइपों को बनाने के लिए उपयोग किया जाता है। परन्तु, यह पूर्णतया भंगुर होता है तथा संरचनात्मक उपयोगों के लिए बहुत कमजोर पड़ता है। आयरन का और भी उपयोगी रूप इस्पात (steel) है। यह आयरन तथा कार्बन का एक मिश्र-धातु है जिसमें कार्बन का अनुपात लगभग 0.2 से 2.0 प्रतिशत तक हो सकता है। जब आयरन में कार्बन की मात्रा 0.2 प्रतिशत से कम हो जाती है, आयरन शुद्ध माना जाता है। आयरन के इस रूप से कार्य करना सबसे अधिक आसान है। यह मुलायम तथा आघातवर्धनीय होता है तथा यह आसानी से वेल्द (weld) किया जा सकता है, परन्तु संरचनात्मक रूप से कमजोर होता है एवं स्थायी रूप से चुम्बकित नहीं किया जा सकता है। आयरन के इस शुद्ध रूप को **पिटवां लोहा** (wrought iron) कहते हैं। यह जंजीरों, तारों तथा विद्युत-चुम्बकों को बनाने के लिए उपयोग किया जाता है। विद्युत क्षेत्र के हटा लेने पर, ये चुम्बक चुम्बकत्व खो देते हैं।

ढलवां लोहे से स्टील बनाने के लिए, कार्बन की मात्रा कगभग 5 प्रतिशत से गिराकर 0.2 तथा 2 प्रतिशत के मध्य लाई जाती है। कार्बन की यह मात्रा बनने वाले स्टील के गुण पर निर्भर करती है। आयरन का गलनांक, इसमें उपस्थित कार्बन की मात्रा कम करने पर, बढ़ता है। इसमें उपस्थित कार्बन को जलाकर कार्बन की मात्रा को कम किया जा सकता हैं। इस कार्य के लिए प्रयुक्त भट्टी को

परिवर्तक (convertor) कहते हैं (चित्र 14.2)। ऑक्सीजन शमित प्रक्रम में एक और विधि है जो अब इस कार्य के लिए इस्तेमाल की जाती है। इसको एल० डी० (L.D.) प्रक्रम या लिंज-डानैविट्स* (Litz-Donawitz) प्रक्रम नाम दिया गया है। इस विधि में ऑक्सीजन को एक अत्यन्त तेज जेट के रूप में गलित अथवा पिंड की सतह पर फेंका जाता है। अशुद्धियों के आक्सीकरण के कारण, ताप 2300°के से 2800°के तक बढ़ जाता है। कार्बन, सिलिकन तथा मैंगनीज की अशुद्धियाँ अपने-अपने ऑक्साइडों में परिवर्तित हो जाती हैं। SiO_2 चूने (CaO) के साथ तथा MnO, सिलिका (SiO_2) के साथ अभिक्रिया करके क्रमशः गलनीय $CaSiO_3$ तथा $MnSiO_3$ बनाकर धातु मल (स्लैग) के रूप में अलग हो जाते हैं। धातुमल आयरन की सतह पर तैरने लगता है। इस प्रकार शोधित आयरन तली पर नीचे बैठ जाता है तथा अशुद्ध आयरन ऊपर की ओर उठता रहता है। वायु के स्थान पर ऑक्सीजन का उपयोग करने पर इस कार्य के लिए आवश्यक समय कम हो जाता है तथा इसका उपयोग व्यावहारिक रूप से मितव्ययी भी पाया गया है।

चित्र 14.2 स्टील बनाने की विधि

14.7.2 स्टील का ऊष्मा-उपचार

स्टील की कठोरता इसमें उपस्थित कार्बन-मात्रा तथा ऊष्मा-उपचार पर निर्भर करती है। यदि कोई स्टील की वस्तु रक्त तप्त की जाती है तथा तुरन्त ही जल या तेल में डुबा कर ठंडी की जाती है, तो इस प्रकार के उपचार को **शमन** या **बुझाना** (quenching) कहते हैं। शमित स्टील कठोर तथा भंगुर होता है। यदि शमित स्टील किसी पूर्वनिर्धारित ताप तक पुनः गर्म किया जाता है, तथा इस ताप पर कुछ-निश्चित समय के लिए रखा जाता है तो इसके यांत्रिक गुण किसी निश्चित सीमा तक परिवर्तित हो जाते हैं। यह अभिक्रियित स्टील **पायित स्टील** (tempered steel) कहलाती है तथा इस प्रक्रम को स्टील का **पायन** (tempering) कहते हैं। यदि स्टील रक्त ताप से

* लिंस तथा डानैविट्स आस्ट्रिया में दो नगरों के नाम हैं जहाँ यह प्रक्रम विकसित किया गया तथा सर्वप्रथम इस्तेमाल किया गया था।

काफी नीचे के ताप तक गर्म किया जाता है तथा फिर धीरे-धीरे ठंडा किया जाता है, तो प्रक्रम **अनीलीकरण** (तापानुशीतन, annealing) कहलाता है। अनीलीकृत स्टील मुलायम होती है।

14.7-3 मिश्र इस्पात

यदि आयरन तथा कार्बन से निर्मित किसी सामान्य स्टील में, इसके गुणों को रूपान्तरित करने के लिए, कोई दूसरा धातु डाला जाता है, तो एक मिश्र धातु बनता है। मिश्र स्टीलों का सबसे अधिक महत्वपूर्ण उदाहरण जंगरोधी इस्पात (स्टेनलेस स्टील) है। इसको यह नाम इसलिए दिया गया है क्योंकि वायुमंडल, जल, मंद अम्ल या मंद क्षारों के द्वारा इस पर न तो कोई धब्बा ही पड़ता है और न ही जंग लगता है। यह अनेक प्रकार का होता है। इसका सबसे अधिक सामान्य रूप अठारह-आठ (18-8) स्टेनलेस स्टील होता है जिसमें 18 प्रतिशत क्रोमियम तथा 8 प्रतिशत निकेल होता है। शेष सब स्टील होता है। भारत में, निकेल की कमी है तथा मैंगनीज प्रचुर मात्रा में पाया जाता है तथा स्टील के स्टेनलेस स्टील रूप को विकसित किया गया है जिसमें निकेल के स्थान पर मैंगनीज लिया गया है। स्टेनलेस स्टील का अपना मुख्य उपयोग घरेलू बरतनों, हजामत (क्षौर) के लिए ब्लेड, घड़ियों के खोल, आदि के बनाने के लिए होता है। यह तथा कुछ दूसरे मिश्र स्टील सारणी 14.6 में दिखाये गये हैं।

सारणी 14.6

कुछ मिश्र स्टील

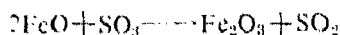
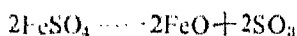
स्टील	विशेष अवयव	मुख्य गुण	उपयोग
निकेल स्टील	Ni 3.5%	कठोर, लचीला, जंग प्रतिरोधी	केबिल (समुद्री तार) कवच-पट्टों के लिए
स्टेनलेस स्टील	Cr 18% Ni 8%	जंग नहीं लगता या संक्षारित नहीं होता	घरेलू बर्तन, हजामत बनाने के ब्लेड, घड़ी के खोल बनाने के लिए
क्रोम-वैनेडियम स्टील	Cr 10% V 0.15%	लगिष्णु तथा वजन वहन करने योग्य	गियिसल, कमानी तथा दंतीला पहिया बनाने के लिए
मैंगनीज स्टील	Mn 12 से 15% तक	अत्यधिक कठोर तथा उच्च गत्तनाक वाला	शैल दलित्र, चोरी प्रूफ तिजोरियों के लिए
टंगस्टन स्टील	W 14 से 20% तक Cr 3 से 8% तक	बहुत कठोर तथा मजबूत	औजारों, कमानियों को काटने के लिए
इन्वार	Ni 36%	गर्म करने पर अत्यन्त कम प्रसरण	घड़ी के पेन्डुलम बनाने के लिए
ऐल्निको	Al 12% Ni 20% Co 5%	अत्यधिक चुम्बकीय	स्थायी चुम्बकों के लिए

14.7.4 आयरन के यौगिक

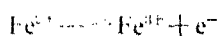
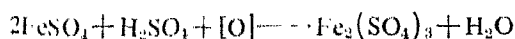
आयरन धातु फेरस तथा फेरिक यौगिकों की दो श्रेणियां बनाता है जिनमें आयरन क्रमशः द्विसंयोजी तथा त्रिसंयोजी होता है। इनके अतिरिक्त, आयरन Fe(II) तथा Fe(III) ऑक्सीकरण अवस्थाओं पर आधारित संकर यौगिक भी बनाता है जिनमें समन्वय-संख्या 6 तक होती है। यौगिकों का एक और अन्य समूह **द्वि-लवण** (double salts) समूह होता है।

फेरस यौगिक. फेरस सल्फेट, $FeSO_4$ सबसे सस्ता फेरस यौगिक है। अपने हरे रंग के कारण, यह व्यापारिक रूप से हरा कासीस (green vitriol) कहलाता है। यह $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ के क्रिस्टल बनाता है। यह 5, 4 तथा 1 जल अणुओं युक्त हाइड्रेट तथा निर्जल लवण बनाने के लिए क्रिस्टलन जल को विभिन्न चरणों में निकालता है। निर्जल लवण आहार में आयरन की कमी को पूरा करने के लिए दवाइयों में इस्तेमाल किया जाता है। इसके क्रिस्टल शुष्क वायु में उत्फुल्ल होते हैं। यह गर्म करने पर विघटित होता है।

$$2FeSO_4 \longrightarrow 2FeO + 2SO_3$$

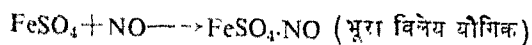
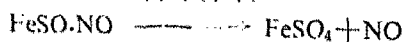
$$2FeO + SO_3 \longrightarrow Fe_2O_3 + SO_2$$

फेरस लवण अपचायकों के रूप में भी कार्य करते हैं :

$$2FeSO_4 + H_2SO_4 + [O] \longrightarrow Fe_2(SO_4)_3 + H_2O$$

$$Fe^{2+} \longrightarrow Fe^{3+} + e^-$$

किसी विलयन में फेरस सल्फेट का $KMnO_4$ या $K_2Cr_2O_7$ के अम्लीकृत विलयनों के साथ अनुमापन करके आकलित किया जा सकता है। नाइट्रिक ऑक्साइड (NO) गैस के साथ, $FeSO_4$ विलयन एक गहरा भूरा यौगिक $FeSO_4 \cdot NO$ बनाता है जोकि विलयन को गर्म करने पर विघटित हो जाता है। यह अभिक्रिया नाइट्रेटों के लिए भूरा वलय परीक्षण (brown ring test) का आधार बनाती है। किसी नाइट्रेट के विलयन में कुछ फेरस लवण का विलयन डाला जाता है तथा सान्द्र सल्फ्यूरिक अम्ल को झुकी हुई परख नली में ऊपर से गिराया जाता है। अपने भारीपन के कारण सान्द्र अम्ल शीघ्रता से नीचे बैठ जाता है तथा तली पर एक परत बनाता है। सान्द्र अम्ल तथा जलीय विलयन के संगम पर कुछ ऊष्मा उत्पन्न होती है। यह NO_3^- आयनों का NO में अपचयन करने में सहायता करती है।

$$3Fe^{2+} + NO_3^- + 4H^+ \xrightarrow{\text{गर्म करने पर}} 3Fe^{3+} + NO + 2H_2O$$

$$FeSO_4 + NO \longrightarrow FeSO_4 \cdot NO \text{ (भूरा विलेय यौगिक)}$$

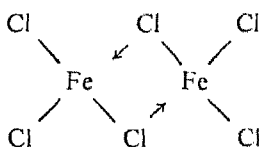
$$FeSO.NO \xrightarrow{\text{गर्म करने पर}} FeSO_4 + NO$$

यदि परखनली में मिश्रण को हिला दिया जाता है, तो सांद्र H_2SO_4 के मिश्रण की ऊष्मा सम्पूर्ण विलयन का ताप बढ़ा देती है जो भूरे यौगिक को नष्ट करने के लिए पर्याप्त है। फेरस सल्फेट विलियन को किसी नाइट्रेट के अम्लीकृत विलयन के साथ मिलाने पर, सम्पूर्ण विलयन भूरा हो जाता है। अभिक्रिया में बना नाइट्रस अम्ल गर्म किये बिना ही विलियन के सभी भागों में NO देता है।

फेरस सल्फेट एक-संयोजी धनायनों के सल्फेटों के साथ द्वि-लवण बनाता है। उनमें सबसे अधिक महत्वपूर्ण द्वि-लवण फेरस अमोनियम सल्फेट, $FeSO_4 \ (NH_4)_2 SO_4 \cdot 6H_2O$ या मोर-लवण है। $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ के समान यह लवण इतनी सहजता से न तो उत्फुल्लित ही होता है तथा न ही वायु द्वारा ऑक्सीकृत होता है। अतः, सीधे तौल कर फेरस आयरन के मानक विलयनों को बनाने के लिए यह उपयोग किया जाता है।

फेरस सल्फेट एक सस्ते अपचायक के रूप में, $Fe(OH)_2$ जो रंजन प्रक्रम में रंगबंधक के रूप में इस्तेमाल किया जाता है, के स्रोत के रूप में तथा नीली-काली स्याहियों के अवयव के रूप में, उपयोग किया जाता है।

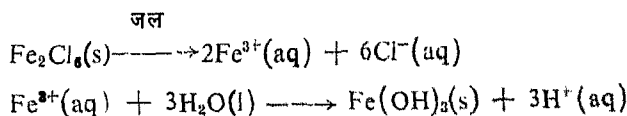
व्यापारिक रूप से महत्वपूर्ण फेरिक लवण, फेरिक क्लोराइड तथा फेरिक अमोनियम सल्फेट हैं। फेरिक अमोनियम सल्फेट को फेरिक ऐलम, $Fe_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 24H_2O$, कहा जाता है।

निर्जल फेरिक क्लोराइड गर्म लोहे के तार या छीलन पर क्लोरीन गैस प्रवाहित करके बनाया जाता है। वाष्प अवस्था में यह एक सहसंयोजी उत्पाद है जिसका अणु सूत्र Fe_2Cl_6 है।

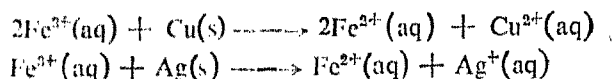
```
Cl        Cl      Cl
  \     ↙    \   /
    Fe          Fe
  /    \    ↗    \
Cl       Cl        Cl
```

यह जलीय विलयन से विरचित नहीं किया जा सकता है। क्योंकि फेरिक क्लोराइड सहज ही जल-विघटित हो जाता है।

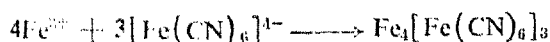
जल के सम्पर्क में आने पर यह आयनिक रूप में बदल जाता है तथा जल-अपघटित हो जाता है। विलयन को उबाल कर के जल-अपघटन पूर्ण किया जा सकता है।

$$Fe_2Cl_6(s) \xrightarrow{\text{जल}} 2Fe^{3+}(aq) + 6Cl^-(aq)$$

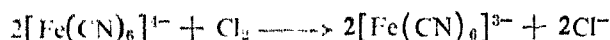
$$Fe^{3+}(aq) + 3H_2O(l) \longrightarrow Fe(OH)_3(s) + 3H^+(aq)$$

इसका जलीय विलयन लिटमस के प्रति अम्लीय व्यवहार दिखाता है।

फेरिक क्लोराइड दवाइयों में कषाय (astringent), टिंक्चर के रूप में पूतिरोधी (antiseptic) लिकर तथा आयरन-ग्लिसरीन के रूप में इस्तेमाल किया जाता है। यह $Fe(OH)_3$ बनाता है जो रंगाई में महत्वपूर्ण रंगबंधक के रूप में कार्य करता है। ब्लॉक निर्माता कॉपर तथा सिल्वर जैसे धातुओं पर निक्षारण (etching) करने के लिए फेरिक क्लोराइड का सान्द्र विलयन उपयोग करते हैं। फेरिक आयनों की ऑक्सीकरण क्रिया के कारण ऐसा होता है।

$$2Fe^{3+}(aq) + Cu(s) \longrightarrow 2Fe^{2+}(aq) + Cu^{2+}(aq)$$
$$Fe^{3+}(aq) + Ag(s) \longrightarrow Fe^{2+}(aq) + Ag^{+}(aq)$$

पोटैशियम फेरोसायनाइड $[K_4Fe(CN)_6]$: यह बहुत ही स्थायी संकर यौगिक है। यह फेरिक फेरोसायनाइड का गहरा नीला अवक्षेप बनाने के लिए फेरिक लवणों के साथ अभिक्रिया करता है। इस गहरे नीले अवक्षेप को **प्रशियन ब्लू (Prussian blue)** कहते हैं।

$$4Fe^{3+} + 3[Fe(CN)_6]^{4-} \longrightarrow Fe_4[Fe(CN)_6]_3$$

फेरिक फेरोसायनाइड

पोटैशियम फेरोसायनाइड को Cl_2, O_3 या $KMnO_4$ के द्वारा पोटैशियम फेरोसायनाइड में ऑक्सीकृत किया जा सकता है।

$$2[Fe(CN)_6]^{4-} + Cl_2 \longrightarrow 2[Fe(CN)_6]^{3-} + 2Cl^-$$

14.7-5 आयरन का निश्चेष्टकरण

सांद्र या सधूम नाइट्रिक अम्ल जैसे शक्तिशाली ऑक्सीकरक, आयरन या कुछ अन्य धातुओं पर ऑक्साइड की एक पतली, अदृश्य तथा अविलेय अक्रिय फिल्म बनाते हैं। इस क्रिया को **निश्चेष्टकरण** या **निष्क्रियण (passivation)** कहते हैं। निश्चेष्ट आयरन अम्लों के साथ अभिक्रिया नहीं करता है तथा कॉपर को कॉपर लवणों से विस्थापित नहीं करता है। खरोंचकर, घिसकर या ठोक करके निश्चेष्टता नष्ट की जा सकती है। कोबाल्ट, निकेल तथा क्रोमियम भी निश्चेष्ट हो सकते हैं।

14.7-6 हीमोग्लोबिन

आयरन हमारे शरीर के लिए एक आवश्यक तत्व है। फिर भी, यदि मनुष्य के शरीर से समस्त आयरन पृथक कर लिया जाए, तो हम मुश्किल से इसके कुछ ही ग्राम प्राप्त कर सकते हैं। अधिकांशतः आयरन रक्त में हीमोग्लोबिन के रूप में उपस्थित रहता है जो शरीर में ऑक्सीजन-वाहक के रूप में कार्य करता है। इस यौगिक में संकर-कार्बनिक अणु के केन्द्र पर आयरन ऑक्सीकरण अवस्था II में चार नाइट्रोजन परमाणुओं के साथ उप-सहसंयोजित रहता है। ऑक्सीजन आयरन परमाणु के द्वारा असंयुक्त रूप से बद्ध रहती है। यदि कॉर्बोक्सी-हीमोग्लोबिन बनाने के लिए CO

केन्द्रीय आयरन परमाणु के साथ संलग्न होती है, तो रक्त में ऑक्सीजन को संलग्न करने की क्षमता समाप्त हो जाती है तथा मनुष्य श्वासावरोधन (suffocation) के कारण मर जाता है। सायनाइड विषायण या सर्प के काटने पर मृत्यु होने में भी ऐसा ही होता है।

14.8 संक्षारण

इस प्रक्रम में उपयोगी धातु वातावरण के साथ रासायनिक क्रिया के कारण यौगिकों, सामान्यतया ऑक्साइडों के रुप में नष्ट हो जाते हैं। धातु सतह पर असमान क्रिया होने के कारण सतह बिलकुल खुरदरी बन जाती है। आयरन के उदाहरण में, संक्षारण (corrosion) मोरचे (जंग) का रूप ले लेता है। जंग फेरिक ऑक्साइड का जल-योजित रुप, $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ है। वायु में उपस्थित आर्द्रता, ऑक्सीजन तथा कार्बन डाइऑक्साइड, सभी सामूहिक रुप मे जंग लगने के लिए आवश्यक हैं। जब लोहे की कोई वस्तु वायु के सम्पर्क में होती है, तो उस पर जंग काफी अधिक लगता है। अत: हम देखते हैं कि लोहे की बनी जल की टंकियों में, जंग अधिकतर ऊपरी भाग की तरफ लगता है। जंग एक ऐसा यौगिक है जो चिपकता नहीं है। इस प्रकार निर्मित जंग सतह से अलग हो जाता है तथा आयरन की नई सतह जंग लगने के लिए उपलब्ध हो जाती है और इस पर जंग बढ़ने लगता है। जंग के लगने में घटित होने वाले विभिन्न रासायनिक परिवर्तन निम्न चरणों में निरुपित किये जाते हैं :

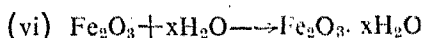
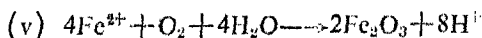
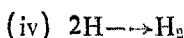
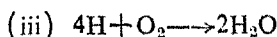
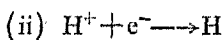
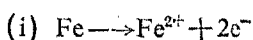
(i) $Fe \longrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$

(ii) $H^+ + e^- \longrightarrow H$

(iii) $4H + O_2 \longrightarrow 2H_2O$

(iv) $2H \longrightarrow H_2$

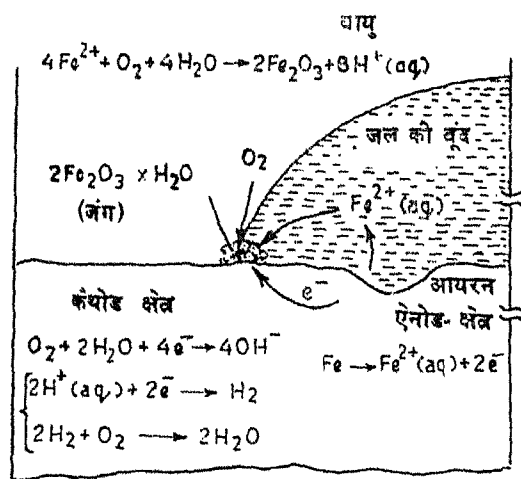
(v) $4Fe^{2+} + O_2 + 4H_2O \longrightarrow 2Fe_2O_3 + 8H^+$

(vi) $Fe_2O_3 + xH_2O \longrightarrow Fe_2O_3 \cdot xH_2O$

इन चरणों की शृंखला में, प्रथम चरण तब तक घटित नहीं होगा जब तक कि कोई इलेक्ट्रॉन ग्राही निकट में उपलब्ध नहीं होता। अत: जल से तथा कार्बन डाइऑक्साइड के जलीय विलयन से H^+ आयरन संक्षारण के लिए आवश्यक हो जाते हैं। परमाणु हाइड्रोजन के निष्कासन के लिए तथा फेरस आयरन को अन्तिम फेरिक अवस्था में ऑक्सीकृत करने के लिए ऑक्सीजन आवश्यक है।

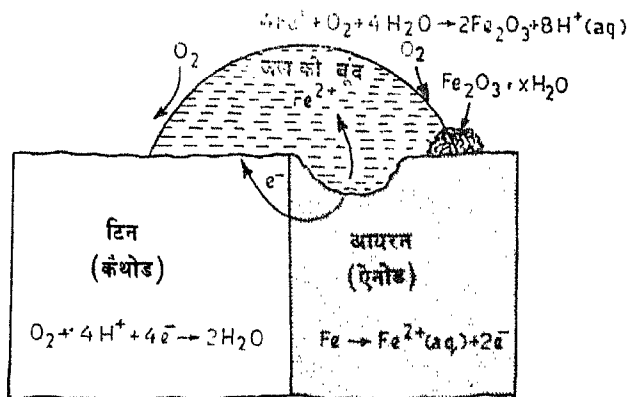
जंग लगना तथा अधिकांश दूसरे संक्षारण विद्युत-रासायनिक प्रकम (electro-chemical processes) हैं। जब कोई धातु अपने चारों ओर ऐसी कुछ स्पीशीजों को पाता है जिसको वह अपने इलेक्ट्रॉन दे सके, तब ये प्रक्रम घटित होते हैं। इन प्रक्रमों में अशुद्धियां तथा विकृतियां धातु सतहों पर सहायता करती हैं।

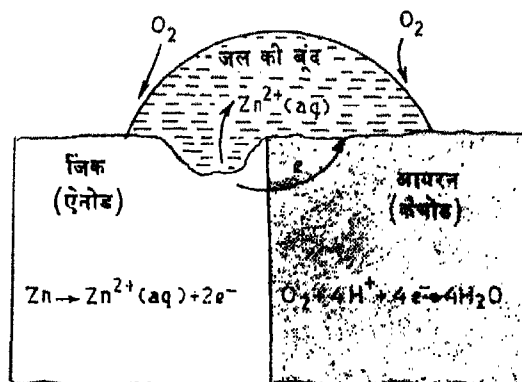
14.8-1 संक्षारण की रोकथाम

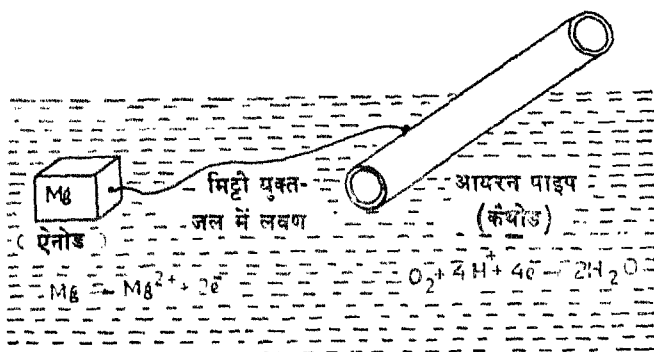
धातुओं को संक्षारण से रोकथाम करने के लिए अनेक प्रविधियां इस्तेमाल की जाती हैं। इनको आयरन की जंग से रोकथाम करने के लिए प्रयुक्त प्रक्रमों के उदाहरण लेकर समझाया जा सकता है (चित्र 14.3)।

(i) **रोधिका-रक्षण (Barrier Protection)** : आयरन तथा वायुमंडलीय वायु के बीच एक रोधिका-फिल्म बन जाती है। यह किसी तेल, पेंट या दूसरी धातु की एक अभेद्य फिल्म हो सकती है जो स्वयं वायु द्वारा संक्षारित नहीं होती है। धातु जैसे क्रोमियम, निकेल, टिन तथा कॉपर धातु दूसरी धातुओं पर कोटिंग करने के काम में आते हैं। गृह-स्वामिनी आयरन की वस्तुओं को तेल से पेंट करके रखती हैं। आयरन की चादरों से बनी मोटर कारें तथा बड़े-बड़े समुद्री जहाज भी पूर्णतया पेंट किये जाते हैं। आयरन की वस्तुएं क्रोमियम तथा निकेल से केवल सजावट के हेतु चमकदार बनाने के लिए ही विद्युत्-लेपित नहीं की जाती है बल्कि उनकी सुरक्षा के लिए भी ऐसा किया जाता है। यदि रक्षी फिल्म में कोई दरार या खरोंच लग जाती है, तो आयरन को जंग लगना प्रारम्भ हो जाता है तथा रक्षी फिल्म के नीचे यह फैलने लगता है। फिल्म सतह से अलग हो जाती है तथा वस्तु अनावृत हो जाती है।

चित्र 14.3 : संक्षारण तथा इससे बचाव (अ) जल तथा वायु के सम्पर्क में आयरन का संक्षारण

(ii) **उत्सर्ग रक्षण (Sacrificial Protection)** : इस प्रक्रम में, आयरन की सतह को आयरन की अपेक्षा अधिक सक्रिय किसी धातु की परत से ढंका जाता है। ऐसा करने पर आयरन से इलेक्ट्रॉनों की क्षति रुक जाती है। अधिक सक्रिय धातु वरणात्मक रूप से इलेक्ट्रॉनों को खो देता है तथा आयनिक अवस्था में परिवर्तित हो जाता है। काफी समय बाद आच्छादी धातु घुल जाता है परन्तु जब तक यह

धातु वहां पर उपलब्ध रहता है, आयरन की निकट की अनावृत सतह भी अभिक्रिया नहीं करती है। इस प्रकार की रक्षी फिल्मों में खरोंचें कोई कुप्रभाव उत्पन्न नहीं करती हैं। इस तरह से आयरन की

चित्र 14.3 : (ब) टिन-फिल्म के द्वारा रोधिका-रक्षणा फिल्म उस समय तक प्रभावशाली होगी, जब तक वह नहीं टूटती। अनावृत आयरण की सतह पर जंग लगता है।

सतह को ढकने के लिए प्रायः प्रयुक्त होने वाला धातु जिंक है। आयरन की सतह को जिंक से ढकने के प्रकम को **गैल्वनीकरण** (यशद लेपन) कहते हैं। गैल्वनित (जस्तेदार) आयरन की चादरें अपनी चमक बनाए रखती हैं। इसका कारण है कि वायु में उपस्थित आर्द्रता, ऑक्सीजन तथा कार्बन डाइऑक्साइड के द्वारा जिंक फिल्म पर बेसिक जिंक कार्बोनेट, $ZnCO_3$. $Zn(OH)_2$, की एक रक्षी अदृश्य पतली फिल्म बनती है। जिंक, मैग्नीसियम तथा ऐलुमिनियम के चूर्ण भी पेंटों के साथ मिलाकर रक्षी परतों के रूप में लगाये जाते हैं।

चित्र 14.3 : (स) जिंक फिल्म के द्वारा उत्सर्ग रक्षण (Sacrificial Protection). अनावृत आयरन की सतह पर भी जंग नहीं लगता है।

(iii) **वैद्युत-रक्षण (Electrical Protection)** : जल के सम्पर्क में आयरन की सतह के अनावृत भाग को भी धन वैद्युत विभव प्रदान करके संरक्षित किया जा सकता है। यह इलेक्ट्रॉनों के त्यागने की प्रवृत्ति को रोकता है। मैग्नीसियम या जिंक के कैथोड आयरन की सतह में दृढ़ता से जमाए जाते हैं या निकट के अवमृदा (subsoil) जल में गाड़ दिये जाते हैं।

चित्र 14.3 : पृथ्वी के अंदर गाड़े गये आयरन पाइपों का वैद्युत-रक्षण

(iv) **जंग-प्रतिरोधी विलयनों के उपयोग द्वारा** : ये क्षारीय फॉस्फेट तथा क्षारीय क्रोमेट विलयन हैं। इन विलयनों के क्षारीय स्वभाव के कारण H^+ आयन प्राप्त नहीं होते हैं। फॉस्फेट में आयरन फॉस्फेट की रक्षी अविलेय चिपकने वाली फिल्म को निक्षेपित करने की प्रवृत्ति होती है। जंग-प्रतिरोधी (anti-rust) विलयन कार-विकिरकों (रेडियेटरों) में, इंजन के आयरन भागों को जंग लगने से रोकने के लिए इस्तेमाल किये जाते हैं।

14.9 कॉपर ग्रुप के धातु

इस ग्रुप में कॉपर, सिल्वर तथा स्वर्ण महत्वपूर्ण धातु हैं। इन धातुओं को सामूहिक रूप से मुद्रा धातु (coinage metals) कहते हैं यद्यपि भारत सहित अधिकांश देशों ने इनका अब यह उपयोग छोड़ दिया है। हमारी मुद्रा अब ऐलुमिनियम तथा निकेल धातुओं पर आधारित है। कॉपर ग्रुप के सभी धातु प्रकृति में मुक्त अवस्था में तथा यौगिकों के रूप में भी पाये जाते हैं। कॉपर को सल्फाइड तथा ऑक्साइड अयस्कों से निष्कर्षित किया जाता है। प्राकृत सिल्वर अब अपेक्षाकृत दुर्लभ है तथा अधिकांश सिल्वर को सिल्वर क्लोराइड (हार्न सिल्वर) तथा सिल्वर सल्फाइड (आर्जेन्टाइट या सिल्वर ग्लान्स) अयस्कों से प्राप्त किया जाता है। स्वर्ण अब भी अधिकतर प्राकृत अवस्था में खानों से निकाला जाता है या कॉपर तथा निकेल जैसे दूसरे धातुओं के वैद्युत-परिष्करण में ऐनोड पंक से पुनः प्राप्त किया जाता है। स्वर्ण का प्रकृति में पाये जाने वाला यौगिक स्वर्ण टैल्यूराइड ($Au\ Te_3$) है।

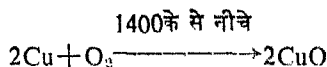
इन धातुओं के धातुकर्मों को पहले ही वर्णित किया जा चुका है (देखिए एकक 13)।

14.9-1 कापर, सिल्वर तथा स्वर्ण के गुण

तीनों धातु हाइड्रोजन की अपेक्षा कम अभिक्रियाशील हैं तथा ये हाइड्रोजन को अम्ल, जल या क्षार से विस्थापित नहीं करते हैं। इन धातुओं की सामान्य अभिक्रियाशीलताएं $Cu > Ag > Au$ क्रम में हैं। स्वर्ण काफी अन्-अभिक्रियाशील है तथा उत्कृष्ट धातु के रूप में क्रिया करता है। स्वर्ण ऑक्सीकारक अम्लों के साथ भी अभिक्रिया नहीं करता है जो कॉपर तथा सिल्वर के साथ अभिक्रिया करके उनको घोल लेते हैं।

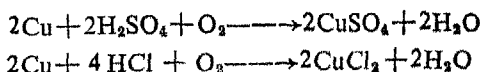
(i) **वायु का प्रभाव** : सामान्य वायु का इन धातुओं में से किसी पर भी कोई प्रभाव नहीं होता है परन्तु वायु में गर्म करने पर, केवल कॉपर वायु से अभिक्रिया करके कॉपर आक्साइड बनाता है।

$$2Cu + O_2 \xrightarrow{1400\text{के से नीचे}} 2CuO$$

$$4Cu + O_2 \xrightarrow{1400\text{के से ऊपर}} 2Cu_2O$$

(ii) **जल की क्रिया** : सामान्य अवस्था में इन धातुओं की जल के साथ कोई क्रिया नहीं होती है। श्वेत तप्त ताप पर कॉपर भाप को वियोजित करता है।

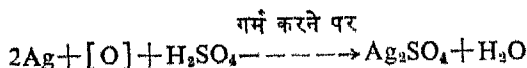
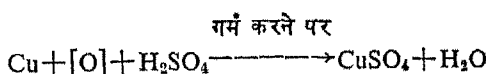
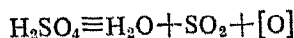
$$2Cu + H_2O \rightleftharpoons Cu_2O + H_2$$

(iii) **अम्लों की क्रिया** : सामान्यतया ऑक्सी-अम्ल (हाइड्रसिड) तथा तनु H_2SO_4 घुली ऑक्सीजन की अनुपस्थिति में इन धातुओं के साथ कोई क्रिया नहीं करते हैं। कॉपर ऑक्सीजन की उपस्थिति में तनु H_2SO_4 तथा ऑक्सी-अम्लों के साथ अभिक्रिया करता है।

$$2Cu + 2H_2SO_4 + O_2 \longrightarrow 2CuSO_4 + 2H_2O$$
$$2Cu + 4\,HCl + O_2 \longrightarrow 2CuCl_2 + 2H_2O$$

सिल्वर तथा स्वर्ण इन परिस्थितियों में भी अभिक्रिया नहीं करते हैं। गर्म सांद्र सल्फ्यूरिक अम्ल कॉपर तथा सिल्वर को घोल लेता है, परन्तु स्वर्ण को नहीं।

$$H_2SO_4 \equiv H_2O + SO_2 + [O]$$

$$Cu + [O] + H_2SO_4 \xrightarrow{\text{गर्म करने पर}} CuSO_4 + H_2O$$

$$2Ag + [O] + H_2SO_4 \xrightarrow{\text{गर्म करने पर}} Ag_2SO_4 + H_2O$$

[illegible] कॉपर तथा सिल्वर के साथ अभिक्रिया करके नाइट्रिक ऑक्साइड बनाता [illegible] नाइट्रोजन डाइऑक्साइड देता है।

$$2HNO_3\ (\text{तनु}) = H_2O + 2NO + 3[O]$$

$$2HNO_3\ (\text{गाढ़}) = H_2O + 2NO_2 + [O]$$

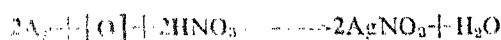
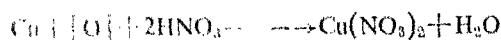
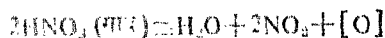
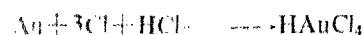
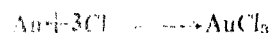
$$Cu + [O] + 2HNO_3 \longrightarrow Cu(NO_3)_2 + H_2O$$

$$2Ag + [O] + 2HNO_3 \longrightarrow 2AgNO_3 + H_2O$$

[illegible] में अभिक्रिया करके क्लोरोऑरिक अम्ल बनाता है।

$$3HCl + HNO_3 = NOCl + 2H_2O + 2Cl$$

$$Au + 3Cl \longrightarrow AuCl_3$$

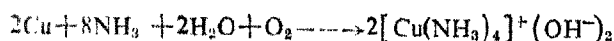
$$Au + 3Cl + HCl \longrightarrow HAuCl_4$$

(iv) **क्षारों की क्रिया :** क्षार इन धातुओं के साथ अभिक्रिया नहीं करते हैं तथा इसीलिए [illegible], सिल्वर या स्वर्ण की बनी क्रुसिबलों में संगलित किये जाते हैं।

(v) **हाइड्रोजन सल्फाइड की क्रिया :** कॉपर तथा सिल्वर, हाइड्रोजन सल्फ़ाइड या वायु में [illegible] H_2S की अल्प मात्रा, या सल्फर युक्त खाद्य पदार्थों के साथ अभिक्रिया करके अपने-अपने सल्फाइड बनाते हैं। H_2S के द्वारा यह क्रिया इसलिये प्रेरित होती है कि धातु के सल्फाइड, हाइड्रोजन सल्फाइड से अधिक स्थायी हैं।

(vi) **विस्थापन अभिक्रियाएँ :** कॉपर सिल्वर तथा स्वर्ण को उनके लवणों के विलयनों से विस्थापित कर सकता है। सिल्वर स्वर्ण को विस्थापित कर सकता है, परन्तु स्वर्ण सबसे कम [illegible] होने के कारण विस्थापन अभिक्रियाओं में भाग नहीं लेता है।

(जब कोई फोटोग्राफ स्वर्ण क्लोराइड के विलयन में डुबाया जाता है, तो वह स्वर्ण का रंग [illegible] है, परन्तु कॉपर क्लोराइड के विलयन में डुबाने पर इसके अपने रंग में कोई परिवर्तन नहीं होता। समझाइए।)

(vii) **अमोनिया की क्रिया :** कॉपर वायु की उपस्थिति में अमोनिया के जलीय विलयन में [illegible] गहरा नीले रंग का विलयन बनाता है।

$$2Cu + 8NH_3 + 2H_2O + O_2 \longrightarrow 2[Cu(NH_3)_4]^{+}(OH^-)_2$$

अमोनिया का सिल्वर तथा स्वर्ण पर कोई प्रभाव नहीं होता है।

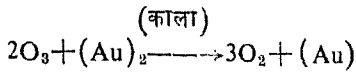
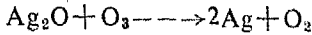
(viii) **ओजोन की क्रिया :** ओजोन कॉपर तथा सिल्वर की सतहों को ऑक्सीकृत कर देती है परन्तु स्वर्ण को मलिन नहीं करती।

$$Cu + O_3 \dashrightarrow CuO + O_2$$

$$2Ag + O_3 \dashrightarrow Ag_2O + O_2$$

$$Ag_2O + O_3 \dashrightarrow 2Ag + O_2$$

(काला)

$$2O_3 + (Au)_2 \dashrightarrow 3O_2 + (Au)$$

14.9-2 कॉपर ग्रुप के धातुओं के उपयोग

कॉपर मुख्यतया वैद्युत-तंत्रों (यूनिटों) में तार के रूप में उपयोग किया जाता है। इसका कारण है कि शुद्ध कॉपर विद्युत का अच्छा चालक है। कॉपर अनेक महत्वपूर्ण मिश्र धातु बनाता है (सारणी 14.7) जो कठोर, लगिष्णु संक्षारण-प्रतिरोधी, ऊष्मा के सुचालक तथा रंग में स्वर्ण के सदृश होते हैं। कॉपर अधिक क्रियाशील धातुओं को ढकने के लिए उपयोग किया जाता है क्योंकि कॉपर पर कॉपर ऑक्साइड की एक पतली चिपचिपी परत बन जाती है जो धातु को मौसम के प्रभावों से अधिक क्षति-ग्रस्त होने से बचाती है।

सिल्वर जवाहरात में तथा सम्पत्ति के रूप में उपयोग की जाती है। यह चिनगारी प्लगों (sparking plugs) में इस्तेमाल की जाती है क्योंकि यह वायु में गर्म करने पर ऑक्सीकृत नहीं होती है। सिल्वर के लवण फ़ोटोग्राफी में तथा सिल्वर के साथ विद्युत-लेपन में उपयोग किये जाते हैं।

स्वर्ण का उपयोग मुख्यतया जवाहरात में तथा सम्पत्ति के रूप में किया जाता है। स्वर्ण के निलम्बन (suspensions) गैल्वनामीटरों में उपयोग किये जाते हैं क्योंकि इसके बहुत पतले तार खींचे जा सकते हैं तथा यह विद्युत का बहुत अच्छा चालक है। प्राचीन समय से ही स्वर्ण-पन्नी मन्दिरों की गुम्बजों को ढकने के लिए इस्तेमाल की जा रही है क्योंकि स्वर्ण वायुमंडलीय प्रभावों द्वारा प्रभावित या संक्षारित नहीं होता है।

स्वर्ण मुद्रांकित टुकड़ों के रूप में बेचा जाता है जिनको स्वर्ण बिस्कुट कहते हैं। स्वर्ण की शुद्धता कैरट पैमाने पर बताई जाती है। शुद्ध धातु 24 कैरट होता है। भारत में जेवरों के लिए प्रायः 22 कैरट स्वर्ण प्रयुक्त होता है जिसमें स्वर्ण का 22 भाग तथा मिश्रधातु बनाने वाले धातु जैसे कॉपर या सिल्वर का 2 भाग होता है।

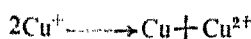
सारणी 14.7

कॉपर के मिश्र धातु

मिश्र धातु	अवयवों की प्रतिशतता	उपयोग
पीतल	Cu=60 Zn=40	बर्तन तथा कारतूसों की टोपियों को बनाने के लिए
कांसा	Cu=90 Sn=10	नियंत्रण बाल्व व मूर्तियों को बनाने के लिए
ऐलुमिनियम कांसा	Cu=90 Al=10	पेन्टों के लिए सुनहरे पाउडर के रूप में तथा सस्ते जेवरों के लिए
फॉस्फ़ार कांसा	Cu=95 Sn=4.8 P =0.2	वैद्युत यंत्रों में कमानियों तथा तंतुओं को बनाने के लिए
बेल धातु (घंटा धातु)	Cu=80 Sn=20	घंटों को बनाने के लिए
गन-धातु	Cu=88 Sn=10 Zn=2	गीयरों तथा बेयरिंगों को बनाने के लिए
जर्मन सिल्वर	Cu=25-50 Zn=25-35 Ni=10-35	बर्तनों, प्रतिरोध तारों को बनाने के लिए

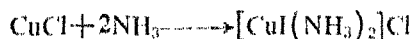
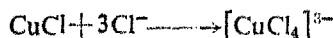
14.10 कॉपर के यौगिक

कॉपर, क्यूप्रस तथा क्यूप्रिक दो प्रकार के यौगिक बनाता है जिनमें कापर की आक्सीकरण अवस्था क्रमश: +1 तथा +2 होती है। क्यूप्रस यौगिक केवल अविलेय अवस्था में ही स्थायी होते हैं। विलयन में क्यूप्रस आयनों का सहज ही कॉपर तथा क्यूप्रिक आयनों में असमानुपातन (disproportionation) हो जाता है।

$$2Cu^{+} \longrightarrow Cu + Cu^{2+}$$

क्यूप्रस यौगिक उच्च सांद्रता के हैलाइडों, सायनाइडों तथा अमोनिया विलयनों के साथ संकर बना करके स्थायीकृत किये जा सकते हैं।

$$CuCl + 3Cl^- \longrightarrow [CuCl_4]^{3-}$$

$$CuCN + CN^- \longrightarrow [Cu(CN)_2]^-$$

$$CuCl + 2NH_3 \longrightarrow [CuI(NH_3)_2]Cl$$

किसी आयोडाइड विलयन को क्यूप्रिक लवण (जैसे कॉपर सल्फेट) के साथ मिलाने पर क्यूप्रस आयोडाइड अवक्षेपित हो जाता है।

$$2Cu^{2+} + 4I^- \longrightarrow 2CuI + I_2$$

आयोडीन परिमाणात्मक रूप से मुक्त होती है तथा किसी विलयन में क्यूप्रिक लवण के आकलन के लिए प्रयुक्त की जाती है।

कॉपर का सबसे अधिक सामान्य यौगिक कॉपर सल्फेट है। यह व्यापारिक रूप से नील-काचर (blue vitriol) या नीला थोथा या तूतिया ($CuSO_4.5H_2O$) कहलाता है। पैन्टाहाइड्रेट क्रिस्टल बहुत ही स्थायी हैं परन्तु वे अधिक शुष्क वायु में उत्फुल्ल हो जाते हैं। निर्जलीकरण करने पर $CuSO_4.3H_2O.CuSO_4.H_2O$ तथा निर्जल $CuSO_4$ के क्रिस्टल प्राप्त होते हैं। निर्जल कॉपर सल्फेट श्वेत रंग का होता है। यह आर्द्रता के लिए सुग्राही परीक्षण के रूप में इस्तेमाल किया जाता है क्योंकि आर्द्रता के सम्पर्क में आने पर यह नीले रंग में परिवर्तित हो जाता है। काफ़ी अधिक गर्म करने पर कॉपर सल्फेट विघटित हो जाता है।

$$CuSO_4 \xrightarrow{\text{अधिक गर्म करने पर}} CuO + SO_3$$

जलीय विलयनों में क्यूप्रिक आयन $[Cu(H_2O)_4]^{2+}$ आयनों के बनने के कारण नीला रंग देते हैं। क्यूप्रिक लवण विलयन अमोनिया के साथ गहरा नीला रंग देता है जो $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ आयनों के बनने के कारण होता है।

वर्डिग्रिस बेसिक कॉपर ऐसीटेट $Cu(CH_3COO)_2.Cu(OH)_2$ होता है।

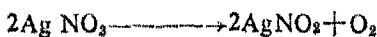
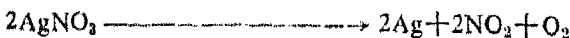
कवकनाशी. **बोर्दो मिश्रण** (Bordeaux mixture) कॉपर सल्फेट तथा चूने के पानी का मिश्रण होता है।

14.11 सिल्वर के यौगिक

सिल्वर का सबसे अधिक सामान्य यौगिक सिल्वर नाइट्रेट ($AgNO_3$) है। इसको कभी-कभी संगलित सिल्वर नाइट्रट (लूनर कास्टिक) भी कहते हैं। यह स्वर्ण-परिष्करणशालाओं से उपोत्पाद के रूप में प्राप्त होता है जहाँ अशुद्ध स्वर्ण **पृथकन-प्रक्रम** (parting process) द्वारा परिष्कृत किया जाता है। अशुद्ध स्वर्ण भी नाइट्रिक अम्ल के साथ अभिक्रिया नहीं करता है। इसको सर्वप्रथम सिल्वर के साथ गलित किया जाता है तथा तब स्वर्ण-सिल्वर मिश्रधातु को ऐलूमिनियम के पात्रों में नाइट्रिक अम्ल के साथ गर्म करते हैं। सिल्वर तथा कॉपर जैसी अन्य अशुद्धिया घुल जाती है तथा स्वर्ण सूक्ष्म-विभाजित अवस्था में बच रहता है। स्वर्ण को बटनों के रूप में प्राप्त करने के लिए प्राप्त चूर्ण को पिघलाया जाता है। इस रूप में निर्मित स्वर्ण व्यापारिक रूप से **वितुर** कहलाता है। सिल्वर नाइट्रेट का क्रिस्टलन किया जाता है या कॉपर का छिलनों के साथ अभिक्रिया कराकर क सिल्वर में पुनःरूपान्तरित कर लिया जाता है।

व्यापारिक सिल्वर नाइट्रेट के क्रिस्टलों में कॉपर नाइट्रेट की अशुद्धि होती है। इन क्रिस्टलों को सावधानीपूर्वक गर्म करने पर, कॉपर नाइट्रेट जो अधिक आसानी से वियोजित हो जाता है, CuO बनाता है। CuO अविलेय होने के कारण, विलेय $AgNO_3$ से पृथक कर लिया जाता है। सिल्वर नाइट्रेट गर्म करने पर निम्न प्रकार वियोजित होता है :

$$2AgNO_3 \xrightarrow{\text{निम्न ताप पर}} 2AgNO_2 + O_2$$

$$2AgNO_3 \xrightarrow{\text{1000के से ऊपर के ताप पर}} 2Ag + 2NO_2 + O_2$$

सिल्वर नाइट्रेट के क्षारीय विलयन का फॉर्मेलडिहाइड या सोडियम पोटैशियम टार्ट्रेट के सदृश कार्बनिक अपचायकों के साथ अपचयन करने पर सिल्वर दर्पण बनता है।

सिल्वर नाइट्रेट विलयन अनेक ऋणायनों के साथ अभिक्रिया करके उनके अवक्षेप बनाता है। ये अभिक्रियाएँ इन ऋणायनों के परीक्षणों के रूप में प्रयुक्त की जाती हैं।

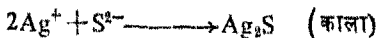
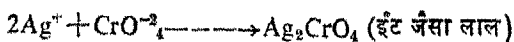
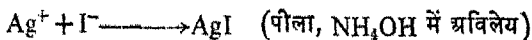
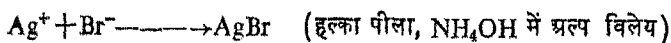
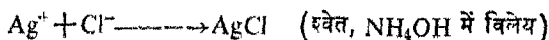
$Ag^+ + Cl^- \longrightarrow AgCl$ (श्वेत, NH_4OH में विलेय)

$Ag^+ + Br^- \longrightarrow AgBr$ (हल्का पीला, NH_4OH में अल्प विलेय)

$Ag^+ + I^- \longrightarrow AgI$ (पीला, NH_4OH में अविलेय)

$2Ag^+ + CrO_4^{-2} \longrightarrow Ag_2CrO_4$ (ईंट जैसा लाल)

$3Ag^+ + PO_4^{3-} \longrightarrow Ag_3PO_4$ (पीला)

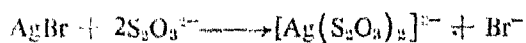
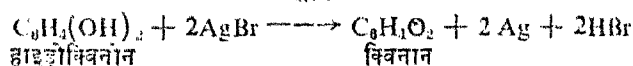
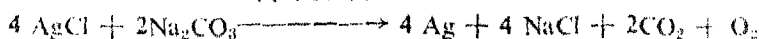
$2Ag^+ + S^{2-} \longrightarrow Ag_2S$ (काला)

सिल्वर नाइट्रेट सिल्वर का सबसे सस्ता लवण होने के कारण सिल्वर के [illegible] को विरचित करने के लिए प्रारंभिक पदार्थ के रूप में उपयोग किया जाता है। यह [illegible] (KCN के साथ मिलाकर) में, सिल्वर-दर्पणों के बनाने में तथा स्याहियों के लिए [illegible] में रोगाणुनाशी, आँखों की धीम रिसों में लेपन के रूप में तथा हैलाइडों को [illegible] अनुमापीकारक के रूप में इस्तेमाल किया जाता है।

सिल्वर के अन्य यौगिक **सिल्वर हैलाइड** हैं। सिल्वर फ्लुओराइड जल में विलेय [illegible] हैलाइड विलेय नहीं है। अविलेय हैलाइडों का उपयोग फोटोग्राफी में होता है (फ्लिंकि [illegible]) । ये सभी प्रकाश के प्रति संवेदनशील होते हैं तथा सोडियम थायोसल्फेट के विलयनों [illegible] जाते हैं। ये हाइड्रोक्विनोन के क्षारीय विलयनों के द्वारा धात्विक सिल्वर में अपचित किए [illegible] हैं। ये सोडियम कार्बोनेट के साथ गलित करने पर या जिंक-चूर्ण के साथ अभिक्रिया करने पर, [illegible] में रूपान्तरित किए जा सकते हैं।

$$AgBr + 2S_2O_3^{2-} \longrightarrow [Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + Br^-$$

$$\underset{\text{हाइड्रोक्विनोन}}{C_6H_4(OH)_2} + 2AgBr \xrightarrow{\text{क्षार}} \underset{\text{क्विनान}}{C_6H_4O_2} + 2\,Ag + 2HBr$$

$$4\,AgCl + 2Na_2CO_3 \xrightarrow{\text{गर्म करने पर}} 4\,Ag + 4\,NaCl + 2CO_2 + O_2$$

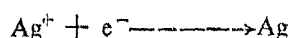
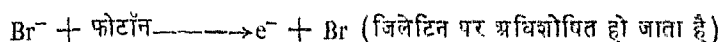
$$2\,AgCl + Zn \longrightarrow 2\,Ag + ZnCl_2$$

14.12 फोटोग्राफी

प्रकाश प्रतिबिम्बों का उपयोग करके चित्रों को उत्पन्न करने के प्रक्रम को फोटोग्राफी कहते हैं। यह प्रकाश के प्रति सिल्वर हैलाइडों, मुख्यतया $AgBr$ की सुग्राहीता पर आधारित है। किसी फोटोग्राफ को प्राप्त करने के लिए विभिन्न चरणों को निम्न प्रकार वर्णित किया गया है।

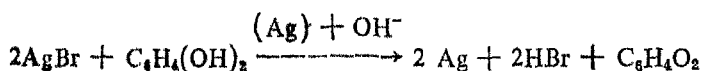
(i) **सुग्राही प्लेट या फिल्म को तैयार करना:** जिलेटिन विलयन में, $AgBr$ के पायस को किसी पारदर्शक फिल्म या कांच की प्लेट पर एक समान रूप से विलेपित किया जाता है। यह प्रक्रम किसी अंधेरे कमरे में किया जाता है।

(ii) **प्रकाश प्रतिबिम्ब के लिए उच्छादन :** यह किसी कैमरे में सुग्राही फिल्म का धारण करके किया जाता है। शटर (कपाट) को केवल क्षण भर के लिए खोलने पर, वस्तु का प्रतिबिम्ब सुग्राही प्लेट पर पड़ता है। पायस के उन भागों में जिन पर प्रकाश गिरता है, एक अदृश्य परिवर्तन होता है।

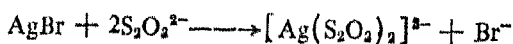
$$Br^- + \text{फोटॉन} \longrightarrow e^- + Br \text{ (जिलेटिन पर अधिशोषित हो जाता है)}$$

$$Ag^+ + e^- \longrightarrow Ag$$

इस प्रकार बने सिल्वर परमाणुओं की संख्या प्लेट द्वारा प्राप्त फोटॉनों की संख्या के समानुपाती होती है, परन्तु वे इतने थोड़े होते हैं कि दिखाई नहीं देते। फिल्म पर प्रतिबिम्ब प्रसुप्त या गुप्त रहता है। परन्तु, इस चरण में बने सिल्वर परमाणु डेवेलपन चरण (development step) को उत्प्रेरित करते हैं।

(iii) प्रतिबिम्ब का डेवेलपन: उच्छादित फिल्म किसी अपचायक द्रव में से गुजारी जाती है जिसमें क्विनॉल का क्षारीय विलयन (हाइड्रोक्विनोन), धातु या ऐमिडॉल होते हैं। सिल्वर ब्रोमाइड की और मात्रा उन क्षेत्रों में अपचित होकर काला सिल्वर बनाती है जो प्रकाश की तीव्रता के अनुपात में प्रकाश के प्रति उच्छादित होते हैं। प्रतिबिम्ब को वांछित दृश्यता प्राप्त करने के लिए, द्रव में क्रिया केवल उचित आवश्यक समय तक ही कराई जाती है। चूंकि फिल्म पर अन-अभिक्रियित AgBr भी उपस्थित होता है, अत: यह चरण चित्र को सामान्य रूप से काले होने से रोकने के लिए अंधेरे में किया जाता है।

$$2AgBr + C_6H_4(OH)_2 \xrightarrow{(Ag) + OH^-} 2\,Ag + 2HBr + C_6H_4O_2$$

इस चरण में प्रतिबिम्ब को दृश्य बनाया जाता है। परन्तु, चित्र के सबसे अधिक चमकदार भाग इस चित्र में सबसे अधिक काले दिखाई देते हैं। उदाहरणार्थ, किसी मनुष्य का चेहरा गहरे रंग का दिखाई देगा तथा उसके बाल धूसर रंग के दिखाई देंगे। छायाओं के उत्क्रमण के कारण, डेवेलप या व्यक्त चित्र (developed picture) को निगेटिव कहते हैं।

(iii) निगेटिव चित्र का स्थायीकरण : इसके बाद फिल्म को सोडियम थायोसल्फेट विलयन के द्रव में से गुजारा जाता है। फोटोग्राफर इस पदार्थ को **हाइपो** (hypo) कहते हैं। यह चरण भी अंधेरे में ही किया जाता है। यहां, **AgBr** जो अभी तक फिल्म पर बचा रहता है, थायोसल्फेट विलयन के साथ रासायनिक अभिक्रिया करके घुल जाता है।

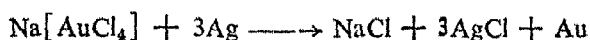
$$AgBr + 2S_2O_3^{2-} \longrightarrow [Ag(S_2O_3)_2]^{3-} + Br^-$$

क्योंकि फिल्म में अब कोई और अन्-अभिकृत AgBr विद्यमान नहीं होता, अत: अब फिल्म को और अंधेरे में रखना आवश्यक नहीं है।

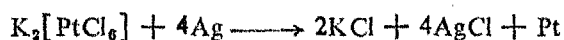
(iv) पॉजिटिव चित्रों का छापना : निगेटिव फिल्म को छापने (प्रिंटिंग आउट) के ब्रोमाइड पत्र या दूसरी सुग्राही फिल्म के सम्पर्क में रखा जाता है। केवल कुछ ही क्षणों के लिए इस पर निगेटिव फिल्म में से होकर प्रकाश चमकाया जाता है। पॉजिटिव प्रतिबिम्ब जो वस्तु की छाया के अनुरूप होता है, प्राप्त करने के लिए उच्छादित पत्र या फिल्म को पुन: डेवेलपन तथा स्थायीकरण चरणों में से होकर जाना होता है। इससे **कृष्ण-श्वेत चित्र** मिलता है।

(v) निगेटिव उत्क्रमण : पॉजिटिव चित्रों को प्राप्त करने की यह एक वैकल्पिक विधि है। इसको स्थायीकरण चरण से पूर्व किया जाता है। इस चरण में डेवेलप निगेटिव चित्र अम्लीय ऑक्सीकारक के साथ अभिक्रिया करता है जो अनावृत AgBr को प्रभावित किये बिना सिल्वर परमाणु के काले निक्षेप को घोल लेता है। इस प्रकार निगेटिव की छायाओं के अनुसार सम्पूर्ण फ़िल्म पर AgBr परिवर्ती सघनता में विद्यमान होगा। अब आगे फिल्म को सीधे ही कुछ समय के लिए प्रकाश से उच्छादित किया जाता है। इसके बाद यह अंधेरे में डेवेलप की जाती है तथा इसका स्थायीकरण किया जाता है। इस प्रकार हम प्रारम्भिक फिल्म पर पॉजिटिव चित्र प्राप्त करते हैं। यह पारदर्शक चित्र होता है। यह प्रक्रम स्लाइडों के बनाने के लिए उपयोग किया जाता है।

(iii) छविकरण (Toning) : इस चरण में किसी फ़ोटोग्राफ की छाया को फोटोग्राफ में सिल्वर के आंशिक प्रतिस्थापन द्वारा परिवर्तित की जाती है। साधारणतया निम्न प्रक्रियाएं उपयोग की जाती है।

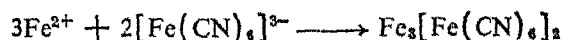
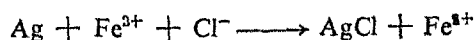
(अ) स्वर्ण छविकरण : सोडियम टेट्राक्लोरोऑरेट (III) का तनु विलयन फोटोग्राफ की सतह पर लगाया जाता है। पृष्ठ-स्तर में कुछ सिल्वर स्वर्ण द्वारा प्रतिस्थापित की जाती है तथा चित्र स्वर्णिम छटा ग्रहण कर लेता है

$$Na[AuCl_4] + 3Ag \longrightarrow NaCl + 3AgCl + Au$$

(ब) प्लैटिनम छविकरण : पोटैशियम हेक्साक्लोरोप्लैटिनेट (IV) का तनु विलयन फोटोग्राफ की सतह पर लगाया जाता है। सिल्वर की कुछ मात्रा को प्लैटिनम द्वारा प्रतिस्थापन करने से फोटोग्राफ पर चमकदार घूसर छवि बन जाती है।

$$K_2[PtCl_6] + 4Ag \longrightarrow 2KCl + 4AgCl + Pt$$

(स) सल्फर छविकरण : किसी फोटोग्राफ को सल्फर के कोलॉइडी विलयन के साथ अभिक्रिया कराने पर कुछ सिल्वर Ag_2S में बदल जाती है तथा चित्र सीपिया (sepia) छवि प्राप्त कर लेता है।

(द) नील छविकरण : जब कोई फोटोग्राफ $FeCl_3$ तथा $K_3[Fe(CN)_6]$ के मिश्रित विलयन के साथ अभिक्रिया करता है, तो कुछ सिल्वर नीले रंग के फेरोफेरीसायनाइड, $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ द्वारा प्रतिस्थापित हो जाती है।

$$Ag + Fe^{3+} + Cl^- \longrightarrow AgCl + Fe^{2+}$$

$$3Fe^{2+} + 2[Fe(CN)_6]^{3-} \longrightarrow Fe_3[Fe(CN)_6]_2$$

(य) रंजक छविकरण : किसी कृष्ण-श्वेत फोटोग्राफ को रंजित करके या पेंट करके इसकी और भी प्रिय छाया प्राप्त की जा सकती है। जिलेटिन आसानी से रंगीन पदार्थों को आकर्षित करती है।

14.13 दर्पण

धातु की चिकनी सतहों को समान रूप से घर्षित कांच की प्लेटों पर निक्षेपित करके दर्पण बनाये जाते हैं। किसी दर्पण को बनाने में निम्न चरण सम्मिलित हैं।

(i) **कांच की प्लेट को तैयार करना :** बेल्लन मिल (रोलिंग मिल) से भेजी गई कांच की प्लेटें पूर्णतया समतल तथा चिकनी नहीं होती हैं। दर्पण बनाने के लिए, प्लेट को किसी समतल पृष्ठ पर क्षैतिज रूप से रखा जाता है तथा महीन पीसे हुए पाउडर से घिस कर चमकाया जाता है। इसके बाद इसको किसी अपमार्जक द्वारा अच्छी तरह से साफ करके जल से धोया जाता है। इसकी सीमाओं को किनारे से काटकर ठीक किया जाता है अर्थात् तराशा जाता है तथा प्लेट को किसी गर्म स्थान पर सपाट रखा जाता है।

(ii) रजतन विलयन (silvering solution) का विरचन : 20 ग्रा $AgNO_3$ को लगभग 150 मिली जल में घोला जाता है। उसमें अमोनिया विलयन उस समय तक डाला जाता है जब तक कि शुरू में बना हुआ भूरे रंग का अवक्षेप हिलाने से ठीक-ठीक पुनः घुल जाय। इस विलयन को 300 मिली तक बना लिया जाता है। उपयोग करने से ठीक पूर्व, इसको सोडियम पोटैशियम टार्ट्रेट (रोशेल लवण), ग्लूकोस या फॉर्मेल्डिहाइड जैसे किसी मंद अपचायक के साथ मिलाया जाता है।

(iii) दर्पणीकरण (Mirroring) : प्लेट को समान रूप से ढकने के लिए इस पर मिश्रित रजतन-विलयन डाला जाता है तथा कांच की प्लेट पर इष्ट मोटाई की सिल्वर फिल्म बनाने के लिए इसको काफी अधिक समय तक रखा रहने दिया जाता है। इसके बाद विलयन को प्लेट से अलग कर दिया जाता है तथा प्लेट को धोया जाता है।

(iv) सेंकना (Baking) : क्योंकि सिल्वर फिल्म बहुत पतली होती है तथा आसानी से खरोंची जा सकती है, अतः इसको कॉपर की पर्याप्त मात्रा में विद्युत-लेपन करके बचाया जा सकता है। सस्ते दर्पणों के लिए आवरण-परत को निक्षेपित करने के बजाए सिन्दूर (red lead) का लेपन किया जाता है।

इस प्रक्रम से बनाये जाने वाले दर्पण के पिछले भाग पर पॉलिश होती है। श्वेत धातु प्लेटों के अग्र पृष्ठों को घर्षण द्वारा चिकना बना कर के अग्र भाग पर पॉलिश युक्त दर्पण प्राप्त किये जाते हैं।

14.14 जिंक ग्रुप के धातु तथा यौगिक

जिंक, कैडमियम तथा मर्करी इस ग्रुप के तीन धातु हैं। उनका इलेक्ट्रॉनिक विन्यास, $(n-1)d^{10}, ns^2$ होता है। अतः उनकी इलेक्ट्रॉनिक संरचना में कोई अपूर्ण रूप से भरा हुआ या रिक्त आन्तरिक कोश कक्षक नहीं होते हैं। उनके रासायनिक संयोजन की मुख्य विधि में केवल ns^2 इलेक्ट्रॉन ही भाग लेते है। वे इलेक्ट्रॉन उन परमाणुओं या समूहों को दिये जा सकते है जो इलेक्ट्रनों

ग्रहण करते हैं। इसी विशेषता के कारण जिंक तथा कैडमियम धातु मैग्नीसियम के साथ बहुत समानता प्रदर्शित करते हैं, यद्यपि मैग्नीसियम की अपेक्षा वे बहुत कम अभिक्रियाशील हैं। उनकी अभिक्रियाशीलताएं निम्न क्रम में घटती हुई दिखाई गई है : $Hg < Cd < Zn$ । मर्करी में शृंखलन का गुण होता है तथा यह Hg^{2+} आयन बनाता है।

जिंक तथा कैडमियम वायु में क्रमशः अपने-अपने ऑक्साइडों की रक्षी-परत से ढक जाते हैं। वायु में गर्म करने पर, वे जल करके आक्साइड बनाते हैं। मर्करी अपने क्वथनांक (573के) के निकट लाल ऑक्साइड बनाता है। इससे अधिक गर्म करने पर अर्थात् 673 के ताप पर मर्करी ऑक्साइड धातु तथा ऑक्सीजन में वियोजित हो जाता है। ये धातु हैलोजन तथा गन्धक के साथ भी संयोग करते हैं। जिंक तथा कैडमियम तनु अम्लों के साथ अभिक्रिया करके उनसे हाइड्रोजन को विस्थापित करते हैं। मर्करी केवल ऑक्सीकारक अम्लों के साथ ही अभिक्रिया करता है। केवल जिंक गर्म क्षारों के साथ अभिक्रिया करके अविलेय जिंकेट आयन बनाता है।

$$Zn + 2NaOH \longrightarrow Na_2ZnO_2 + H_2$$

इन धातुओं में दुर्बल धात्विक बन्धन होता है। फलतः, वे धातुओं के रूप में पूर्णतया वाष्पशील हैं। मर्करी सामान्य ताप पर द्रव है। मर्करी वाष्प अत्यन्त विषैली होती है तथा अपनी आपेक्षिक अक्रियाशीलता के कारण यह एक संचयी विष (cumulative poison) बनाती है। मर्करी जल में अल्पविलेय है। इसी कारण मर्करी से खतरा बढ़ जाता है।

मर्करी के विलेय यौगिक अत्यन्त विषैले होते हैं। कैलोमल (Hg_2Cl_2) के सदृश मरक्यूरस यौगिक मुख्यतया अपनी अत्यधिक अविलेयता के कारण विषैले नहीं होते हैं। मर्करी तथा जिंक के अविलेय यौगिक रोगाणुनाशी के रूप में कार्य करते हैं। कैलोमल तथा जिंकाइट (ZnO) तथा कैलेमाइन ($ZnCO_3$) औषधीय मरहमों में उपयोग किये जाते हैं। मर्करी अपारदर्शक द्रव है जिसका घनत्व लगभग 13.6 ग्रा/सेमी^{3} होता है। अतः यह थर्मामीटरों एवं बैरोमीटरों में द्रव के रूप में बहुत उपयोगी है।

गेल्वनीकरण (यशद लेपन), आयरन की चादरों को जिंक से ढकने का एक प्रक्रम है। इस प्रक्रम में आयरन की साफ प्लेटों को गलित जिंक में से होकर ले जाया जाता है और जिंक की परत आयरन पर बन जाती है।

दूसरे धातुओं के साथ मर्करी के मिश्रधातुओं को **पारद धातुमिश्रण (अमलगम)** कहते हैं। पारद धातुमिश्रण द्रव या ठोस रूप में हो सकते हैं। सोडियम का अमलगम शुद्ध सोडियम की अपेक्षा कम अभिक्रियाशील होता है (तनुता प्रभाव), जबकि ऐलुमिनियम का अमलगम ऐलुमिनियम की अपेक्षा काफी अधिक अभिक्रियाशील होता है (ऑक्साइड की रक्षी परत की क्षति)।

लिथोपोन एक श्वेत वर्णक है जिसमें ZnS तथा $BaSO_4$ विद्यमान होते हैं। जिंक फॉस्फेट दंत-सिमेण्ट के रूप में उपयोग किया जाता है तथा जिंक-क्लोराइड को टांका लगाने में गालक (फ्लक्स) के रूप में इस्तेमाल किया जाता है।

कैडमियम सल्फाइड एक महत्वपूर्ण पीला वर्णक होता है।

मर्करी सल्फाइड काले तथा लाल दोनों रूपों में होता है। बाद वाले लाल सल्फाइड को **सिन्दूर** (vermilion) कहते है तथा यह औरतों के लिए प्रसाधन-सामग्री की एक वस्तु है। मकरध्वज जो एक आयुर्वेदिक औषधी है, ऊर्ध्वपातित मर्करी सल्फाइड है। जब मर्करी तथा सल्फर दोनों को परस्पर रगड़ा जाता है तो मर्करी शीघ्र ही सल्फर के साथ अभिक्रिया कर लेती है। मर्करी वाष्प के द्वारा उत्पन्न विषाक्तन को रोकने के लिए, बिखरे हुए मर्करी के ऊपर सल्फर का पाउडर बुरका जाता है।

सिन्दूरी लाल मर्क्यूरिक आयोडाइड (HgI_2), KI के विलयन में घुलकर $K_2[HgI_4]$ का एक रंगहीन द्रव बनाता है। पोटैशियम टेट्राआयोडोमरक्यूरेट (II) का क्षारीय विलयन **नेस्लर अभिकर्मक** (nessler's reagent) कहलाता है। यह अभिकर्मक अमोनिया या अमोनियम लवणों के साथ भूरे रंग का विलयन या अवक्षेप बनाता है। यह बहुत ही सुग्राही परीक्षण है। मरक्यूरिक सायनेट, $Hg(CNO)_2$ विस्फोटक पदार्थ है जिसको **मर्करी का फल्मिनेट** कहते हैं।

मर्करी का सबसे सस्ता यौगिक मरक्यूरिक क्लोराइड, $HgCl_2$ है। यह आसानी से उर्ध्वपातित किया जा सकता है तथा यह **कोरोसिव सब्लीमेट** (corrosive sublimate) कहलाता है।

प्रश्न

14.1 संक्रमण तत्व क्या हैं ? *d*-ब्लॉक तत्वों में कौन-से तत्व संक्रमण तत्व नहीं माने जाते है ?

14.2 संक्रमण तत्वों का इलेक्ट्रॉनिक विन्यास किस प्रकार से निरूपक तत्वों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास से भिन्न है ?

14.3 संक्रमण तत्व ऑक्सीकरण अवस्थाओं में विविधता प्रदर्शित करते हैं। इसका क्या कारण है तथा यह विविधता किस प्रकार *p*-ब्लॉक तत्वों द्वारा प्रदर्शित विविधता से भिन्न है ?

14.4 लैंन्थेनम, La (परमाणु संख्या =57) से प्रारम्भ होने वाली संक्रमण श्रेणी में, अगले तत्व हैफनियम की परमाणु संख्या 72 है। परमाणुसंख्या में यह आँकसलिक परिवर्तन क्यों होता है ?

14.5 Cr ($4s^1\ 3d^5$) तथा Cu ($4s^1\ 3d^{10}$) के असंगत इलेक्ट्रॉनिक विन्यास का स्पष्टीकरण आप किस प्रकार करेंगे ?

14.6 संक्रमण ग्रुप के धातु अपने इलेक्ट्रोड विभवों के अनुसार हाइड्रोजन से अधिक अभिक्रियाशील होने चाहिए। तब यह कैसे होता है कि इनमें से अधिकांश धातु तनु अम्लों से हाइड्रोजन विस्थापित नहीं करते हैं ?

14.7 संक्रमण तत्व क्षैतिज आवर्त में लम्बाई में, तथा ऊर्ध्वाधर ग्रुप में नीचे की ओर, समानताएं क्यों प्रदर्शित करते है ?

14.8 अनेक संक्रमण धातु उत्प्रेरक के रूप में कार्य करते हैं, ऐसा कैसे होता है ? उनके द्वारा उत्प्रेरित अभिक्रियाओं के कुछ उदाहरण बताइए।

14.9 निम्न शब्दों की व्याख्या कीजिए तथा उदाहरण देकर समझाइए :
संकर, संलग्नी, बहुदन्तुर (पॉलिडेन्टेट), समन्वय संख्या, किलेटन।

14.10 संक्रमण धातु आसानी से अन्तराधातुक मिश्र धातु बनाते हैं। इन धातुओं के कौन से गुण के कारण ऐसा होता है ?

14.11 संक्रमण धातु यौगिकों के अनुचुम्बकत्व तथा रंगों के लिए आप किस प्रकार स्पष्टीकरण करेंगे ?

14.12 संक्रमण धातु आयनों द्वारा बने संकरों के अनुप्रयोगों का वर्णन कीजिए।

14.13 प्रच्छादक क्या होता है ?

14.14 क्षारीय विलयनों में क्रोमेट तथा अम्लीय विलयनों में डाइक्रोमेट होते हैं, ऐसा किस प्रकार होता है ?

14.15 पोटैशियम डाइक्रोमेट विलयन द्वारा, अम्लीकृत फेरस सल्फट पोटैशियम आयोडाइड तथा सल्फर डाइऑक्साइड के विलयन, के ऑक्सीकरण को समीकरणों द्वारा प्रदर्शित कीजिए।

14.16 रासायनिक ज्वालामुखी पर संक्षिप्त टिप्पणी लिखिए।

14.17 पोटैशियम डाइक्रोमेट के विलयन में SO_2 गैस प्रवाहित करके क्रोम ऐलम बनाई जाती है। इसमें निहित समीकरणों को लिखिए।

14.18 जब एक विद्यार्थी ने प्रयोगशाला में $KMnO_4$ को तनु H_2SO_4 के बजाए सांद्र H_2SO_4 में घोलने का प्रयत्न किया, तो एक बड़ी दुर्घटना हुई। बताइए उसने क्या गलती की ?

14.19 ढलवाँ लोहे से स्टील (इस्पात) किस प्रकार प्राप्त किया जाता है, वर्णन कीजिए ।

14.20 मिश्र स्टील क्या है ? तीन उदाहरण दीजिए ।

14.21 शमन (बुझाना), पायन (पानी चढ़ाना), अनीलीकरण प्रक्रमों का वर्णन कीजिए ।

14.22 नाइट्रेटों के लिए वलय-परीक्षण बताइए ।

14.23 मोर लवण तथा फेरिक ऐलम के रासायनिक नाम तथा उपयोग बताइए ।

14.24 (अ) निष्क्रियकरण का क्या अर्थ है ? हम आयरन को किस प्रकार निश्चेष्ट बना सकते हैं तथा निश्चेष्ट आयरन किस प्रकार अभिक्रियाशील बनाया जा सकता है ?

(ब) ऐलुमिनियम ऑक्साइड की परत ऐलुमिनियम के लिए रक्षण के रूप में कार्य करती है परन्तु आयरन ऑक्साइड की परत आयरन की सुरक्षा नहीं कर सकती । इसका कारण समझाइए ।

14.25 (अ) संक्षारण तथा इसकी रोक-थाम पर एक निबन्ध लिखिए ।

(ब) लोहे के छल्लों (वाशर) को (i) कॉपर प्लेटों, तथा (ii) ऐलुमिनियम प्लेटों के सम्पर्क में उपयोग करने पर संक्षारण का प्रतिपादन कीजिए ।

14.26 व्यापारिक नाइट्रोजन से ऑक्सीजन को निष्कासित करने के लिए, इसको अमोनिया विलयन में रखी कॉपर की छिलनों में से प्रवाहित किया जाता है ।

14.27 हम किस प्रकार कॉपर की छिलनों से कॉपर सल्फेट, तथा सिल्वर एवं कॉपर के मिश्र-धातु से सिल्वर नाइट्रेट बना सकते है ?

14.28 हम किस प्रकार बचा सकते है :

(i) मन्दिरों के धातु-गुम्बजों को अपक्षयण (weathering) से,

(ii) सिल्वर के जेवरों को मलिन होने से, तथा

(iii) लोहे की चादरों को जंग लगने से ?

14.29 निम्न पर ऊष्मा के प्रभाव का वर्णन कीजिए :

(i) फेरस सल्फेट, (ii) नीला थोथा तथा (iii) मर्क्यूरिक ऑक्साइड ।

14.30 निम्न प्रक्रमों में निहित रासायनिक परिवर्तनों को बताइए :

(i) KCN विलयन में सिल्वर सल्फाइड को घोलने में,

(ii) अमोनिया विलयन में सिल्वर क्लोराइड को घोलने में, तथा

(iii) हाइपोविलयन में सिल्वर ब्रोमाइड को घोलने में ।

14.31 निम्न पर निबन्ध लिखिए :

(i) फोटोग्राफी तथा (ii) दर्पण का बनाना (mirror-making) ।

14.32 निम्न के विषय में बताइए :

(i) [illegible] (ii) कैलोमल, (iii) सिन्दूर, (iv) [illegible], (v) वर्डिग्रिस तथा (vi) नेस्लर अभिकर्मक ।

14.33 यदि किसी फ़ोटोग्राफ को स्वर्ण क्लोराइड के विलयन में रखा जाय, तो उस पर स्वर्ण की चमक आ जाती है । परन्तु कॉपर सल्फेट के विलयन में रखने पर उस पर कोई भी प्रभाव नहीं होता । समझाइए ।

आंतरिक संक्रमण या *f*-ब्लॉक तत्व

(Inner Transition or *f*-Block Elements)

15.1 *f*-ब्लॉक तत्व

अभिलक्षणिक इलेक्ट्रॉनों को 4 *f*- तथा 5 *f*-कक्षकों में भरने से तत्वों की दो श्रेणियां प्राप्त होती हैं। लैन्थेनम, La (परमाणु संख्या: 57) के बाद प्रारम्भ हुए तत्वों के 4 *f* ग्रुप को **लैन्थेनाइड श्रेणी** (Lanthanide series) कहते हैं। किसी ऊर्जा-कोश में सात *f*- प्रकार के कक्षक होते हैं। इन कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों की अधिकतम संख्या 14 हो सकती है। अतः लैन्थेनाइड श्रेणी में जो सीरियम, Ce (परमाणु संख्या : 58) से प्रारम्भ होती है तथा ल्यूटीशियम, Lu (परमाणु संख्या : 71) पर समाप्त होती है, 14 तत्व होते हैं। इन 14 तत्वों की खोज का इतिहास बहुत ही रोचक है। इन तत्वों के तथा उनके यौगिकों के गुण अत्यधिक समान होने के कारण, उनका पृथक्करण तथा उनकी पहचान करना बहुत ही कठिन कार्य पाया गया। उनके पृथक्करण प्रक्रम में, उनको सर्वप्रथम ऑक्साइडों के रूप में प्राप्त करना था। इनमें से अधिकांश ऑक्साइड बहुत ही थोड़ी मात्रा में उपलब्ध होने के कारण, **दुर्लभ मृदा** (**rare earths**) तथा संगत तत्व **दुर्लभ मृदा तत्व** * (**rare earth elements**) कहे जाते हैं।

तत्वों की 5*f*-श्रेणी ऐक्टीनियम, Ac (परमाणु संख्या : 89) के पश्चात् प्रारम्भ होती है। इस श्रेणी के तत्वों को सामूहिक रूप से **ऐक्टिनाइड** (**actinides**) कहते हैं। इस श्रेणी में थोरियम,

* यद्यपि इस वर्ग के तत्वों का नाम अभी तक 'दुर्लभ मृदा तत्व' इस्तेमाल किया जा रहा है, लैन्थेनाइड श्रेणी के अनेक तत्वों की प्राप्ति के लिए उपलब्ध अन्तिम प्रमाण ने यह प्रदर्शित कर दिया है कि वे इतने दुर्लभ नहीं हैं जबकि अनेक दूसरे तत्व अपेक्षाकृत अधिक दुर्लभ हैं।

Th (परमाणु संख्या : 90) से लेकर लारेन्सियम, Lr (परमाणु संख्या : 103) तक के सभी तत्व सम्मिलित हैं। जैसा कि अनुमानित किया जाता है, इस श्रेणी में पुनः 14 तत्व होते हैं। इस श्रेणी में यूरेनियम, U (परमाणु संख्या : 92) तत्व भी सम्मिलित है जो प्रकृति में पाए जाने वाला अन्तिम तत्व है। शेष तत्व जो प्रयोगशालाओं में बनाये गये हैं, मानव-निर्मित तत्व कहलाते हैं। उन्हें तथा लारेन्सियम से अगले तत्वों को जो पहले बनाये जा चुके हैं या जो बाद में बनाये जायेंगे, **परायूरेनिक** (**transuranic**) या **परायूरेनियम** (**ट्रान्सयूरेनियम**) तत्व भी कहते हैं।

ऐक्टिनाइड तथा दूसरे परायूरेनिक तत्व सभी रेडियो ऐक्टिव हैं।

15.2 लैन्थैनाइड

प्राकृतिक रूप से पाये जाने वाले लैन्थैनाइडों के पृथक्करण का रसायन इतना जटिल है कि उसका वर्णन प्रस्तुत पाठ्यक्रम में नहीं किया जा सकता। यहां पर हम केवल उनके कुछ गुणों के बारे में ही अध्ययन करेंगे।

d-कक्षकों तथा अगले आन्तरिक कोश के *f*-कक्षकों की ऊर्जाएं अत्यधिक समान हैं तथा *f*-कक्षकों को भरने के क्रम में प्रायः अनियमितताएं पाई जाती हैं। लैन्थैनाइडों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास सारणी 15.1 में दिये गये हैं। केवल परमाणु संख्या 58, 64 तथा 71 के तत्वों में ही 4*f*-कक्षक सामान्य रूप से भरे गये हैं (सारणी 15.1)।

सारणी 15.1

आद्य अवस्था में 4*f*-तत्वों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास

तत्व	परमाणु संख्या	इलेक्ट्रॉनिक विन्यास
La	57	$5d^1 6s^2$
Ce	58	$4f^1 5d^1 6s^2$
Pr	59	$4f^3 5d^0 6s^2$
Nd	60	$4f^4 5d^0 6s^2$
Pm	61	$4f^5 5d^0 6s^2$
Sm	62	$4f^6 5d^0 6s^2$
Eu	63	$4f^7 5d^0 6s^2$
Gd	64	$4f^7 5d^1 6s^2$
Tb	65	$4f^9 5d^0 6s^2$
Dy	66	$4f^{10} 5d^0 6s^2$
Ho	67	$4f^{11} 5d^0 6s^2$
Er	68	$4f^{12} 5d^0 6s^2$
Tm	69	$4f^{13} 5d^0 6s^2$
Yb	70	$4f^{14} 5d^0 6s^2$
Lu	71	$4f^{14} 5d^1 6s^2$

लैन्थैनाइड (4f-श्रेणी तत्व) d-ब्लॉक तत्वों की अपेक्षा अधिक अभिक्रियाशील है। वे कक्ष ताप पर जल के साथ अभिक्रिया करके हाइड्रोजन निर्मुक्त करते हैं। ताप 425-575K के बीच ये हैलोजन, सल्फर, ऑक्सीजन तथा हाइड्रोजन के साथ तेजी से संयोग करते हैं। वे दूसरे धातुओं के ऑक्साइडों के लिए प्रबल अपचायक के रूप में कार्य करते हैं। सीरियम कई धातुओं में ऑक्सीजन तथा सल्फर के संमार्जक (scavenger) के रूप में उपयुक्त किया जाता है। रासायनिक बन्धन के लिए लैन्थैनाइड अपने f-कक्षक इलेक्ट्रॉनों का उपयोग संक्रमण तत्वों द्वारा d-कक्षक इलेक्ट्रॉनों के उपयोग की अपेक्षा बहुत कम करते हैं। अतः लैन्थैनाइड ऑक्सीकरण अवस्थाओं में बहुत कम परिवर्तन प्रदर्शित करते हैं। लैन्थैनाइडों की सबसे अधिक सामान्य ऑक्सीकरण अवस्था +3 होती है। लैन्थैनाइडों में +2 तथा +4 ऑक्सीकरण अवस्थाओं के भी कुछ उदाहरण मिलते हैं।

लैन्थैनाइडों के फ्लुओराइड, हाइड्रॉक्साइड, ऑक्साइड, कार्बोनेट, फॉस्फेट, क्रोमेट तथा ऑक्सैलेट अत्यन्त अविलेय हैं। इनके लवणों की विलेयता में परिवर्तन चरम सीमाओं के बीच होता है। फ्लुओराइड के अतिरिक्त, सभी हैलाइड, नाइट्रेट तथा सल्फेट जल-विलेय हैं।

15.3 लैन्थैनाइड संकुचन

आवर्त सारणी के किसी ग्रुप में नीचे की ओर जाने पर, परमाणु साइज सामान्यतः बढ़ता है। उत्तरोत्तर आवर्तों के मध्य इलेक्ट्रॉनों के अतिरिक्त कोशों के आ जाने के कारण ऐसा होता है। किसी आवर्त में बाईं ओर से दाईं ओर जाने पर, परमाणु साइज घटता है। जब हम एक तत्व से दूसरे तत्व पर पहुंचते हैं तो न्यूक्लीय आवेश बढ़ता जाता है जिससे कि बाह्यतम कोश में उपस्थित इलेक्ट्रॉनों पर आकर्षण बढ़ जाता है। उदाहरणस्वरूप, हम जानते हैं कि सह-संयोजक परमाणुओं की त्रिज्याएँ (सह-संयोजकी रूप से निर्मित अणुओं में त्रिज्याएं जो कि परमाणु साइजों की तुलना करने के लिए प्रयुक्त की जाती हैं) क्षार धातुओं में Li (1.23 ऐंग्स्ट्रॉम) से Cs (2.35 ऐंग्स्ट्रॉम) तक तथा हैलोजनों में F (0.72 ऐंग्स्ट्रॉम) से I (1.33 ऐंग्स्ट्रॉम) तक बढ़ती हैं। दूसरे आवर्त में ये त्रिज्याएं Li (1.23 ऐंग्स्ट्राम) से F (0.72 ऐंग्स्ट्रॉम) तक घटती हैं तथा तीसरे आवर्त में भी ऐसा ही होता है।

तत्वों के किसी आवर्त के बनने में, एक तत्व से दूसरे तत्व तक पहुंचने में जो महत्वपूर्ण परिवर्तन होता है, वह है न्यूक्लियस में एक और प्रोटॉन (तथा कुछ और न्यूट्रॉन) तथा न्यूक्लिअस के बाहर एक और इलेक्ट्रॉन का जुड़ना। प्रथम तीन आवर्तों में जुड़ने वाले इलेक्ट्रॉन अन्तिम या बाह्यतम कोश के s-या p- कक्षकों में प्रवेश करता है। चूंकि दूसरे तथा तीसरे आवर्तों में परमाणु साइज तेजी से घटता है, अतः यह मान लिया गया है कि न्यूक्लीय आवेश अन्तिम कोश में उपस्थित इलेक्ट्रॉनों पर अपना सम्पूर्ण आकर्षण लगाता है। अपूर्ण रूप से भरे अन्तिम कोश के s-या p-कक्षकों में उपस्थित इलेक्ट्रॉन न्यूक्लिअस के द्वारा लगाये गये आकर्षण के विरुद्ध एक दूसरे को कोई रक्षण या परिरक्षण (shielding) प्रदान नहीं करते हैं। ये इलेक्ट्रॉन न्यूक्लिअस का कोई बचाव नहीं करते हैं।

तत्वों के चौथे तथा पांचवें आवर्तों के बनने में, इलेक्ट्रॉन उपान्तिम (penulitimate) कोश के d-कक्षकों को भी भरना प्रारम्भ कर देते हैं जिससे संक्रमण तत्वों की पहली तथा दूसरी श्रेणियां बनने लगती हैं। क्योंकि इस अवस्था में अतिरिक्त इलेक्ट्रॉन किसी आन्तरिक कोश में जुड़ने लगता है, अतः यह अनुमान लगाया जा सकता है कि यह किसी प्रोटॉन के जुड़ने के कारण न्यूक्लीय आवेश में वृद्धि के प्रभाव को पूर्णतया उदासीन कर देगा। उसके बाद परमाणु साइजों में, जो कि अन्तिम कोश में इलेक्ट्रॉनों की स्थिति द्वारा निर्धारित किया जाता है, कोई परिवर्तन नहीं होगा। परन्तु एक तत्व से दूसरे तत्व तक न्यूक्लीय आवेश में वृद्धि के साथ इन तत्वों की परमाणु साइजों में ह्रास बहुत ही महत्वपूर्ण है। यद्यपि यह ह्रास उस दर से नहीं होता है जिस दर से दूसरे तथा तीसरे आवर्तों के s-तथा p-ब्लॉक तत्वों में होता है। इससे प्रदर्शित होता है कि उपान्तिम कोश के d-कक्षकों में उपस्थित इलेक्ट्रॉन न्यूक्लिअस को अन्तिम कोश में उपस्थित इलेक्ट्रॉनों पर अपना सम्पूर्ण आकर्षण बल लगाने नहीं देते। d-कक्षकों में उपस्थित इलेक्ट्रॉन न्यूक्लियस पर कुछ परिरक्षण या आवरण (screening) प्रभाव डालते हैं, यद्यपि यह अपूर्ण होता है। फिर भी d-कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों का परिरक्षण प्रभाव s-तथा p-कक्षकों में उपस्थित इलेक्ट्रॉनों के प्रभाव की अपेक्षा अधिक होता है। d-कक्षकों में Sc (परमाणु संख्या : 21) से Zn (परमाणु संख्या : 30) तक 10 इलेक्ट्रॉनों के भरने के साथ-साथ सह-संयोजक परमाणु त्रिज्याएं 1.44 ऐंग्स्ट्रॉम से 1.25 ऐंग्स्ट्रॉम तक घटती हैं तथा Y (परमाणु संख्या : 39) से लेकर Cd (परमाणु संख्या : 48) तक परमाणु त्रिज्याएं 1.62 ऐंग्स्ट्रॉम से 1.41 ऐंग्स्ट्रॉम तक घटती हैं। संक्रमण तत्वों के परमाणु साइजों में संकुचन की इस घटती हुई दर को **संक्रमण संकुचन** (transition contraction) कहते हैं। तीसरे तथा चौथे आवर्तों में पड़ने वाले p-ब्लॉक के तत्वों के बीच संक्रमण श्रेणी के तत्वों के आ जाने के फलस्वरूप, ग्रुपों में परमाणु साइजों में होने वाली वृद्धि दूसरे तथा तीसरे आवर्तों में पड़ने वाले उन्हीं ग्रुपों के अन्य तत्वों के परमाणु साइजों में हुई वृद्धि से कुछ कम स्पष्ट है।

तत्वों के छटे आवर्त के बनने में, इलेक्ट्रॉनों का भरना एन्टे-उपान्तिम (ante-penultimate) कोश के $4f$-कक्षकों में भी प्रारम्भ होता है। हम देखते हैं कि प्रथम आन्तरिक संक्रमण श्रेणी या f-ब्लॉक तत्वों (लैन्थैनाइडों) में एक तत्व से दूसरे तत्व तक परमाणु साइजों में कमी चौथे तथा पांचवे आवर्तों के d-ब्लॉक तत्वों के परमाणु साइजों से भी बहुत कम होती है। Ce (परमाणु संख्या : 58) से Lu (परमाणु संख्या : 71) तक सह-संयोजक परमाणु त्रिज्याएं 1.65 ऐंग्स्ट्रॉम से 1.56 ऐंग्स्ट्रॉम तक घटती हैं। परमाणु संख्याओं में 14 की वृद्धि के लिए, सहसंयोजक परमाणु त्रिज्याओं में कुल ह्रास केवल 0.09 ऐंग्स्ट्रॉम का होता है। लैन्थैनाइडों में तत्वों की परमाणु साइजों में इस लघु ह्रास से यह पता लगता है कि एन्टे-उपान्तिम कोश के f-कक्षकों में इलेक्ट्रॉनों का परिरक्षण प्रभाव उपान्तिम कोश के d-कक्षकों में उपस्थित इलेक्ट्रॉनों के परिरक्षण प्रभाव से अधिक प्रबल है। लैन्थैनाइड तत्वों की परमाणु साइजों में कमी होने की इस लघु दर को **लैन्थैनाइड संकुचन** (lanthnide contraction) नाम दिया गया है। इसका मुख्य प्रभाव न केवल लैन्थैनाइडों के ही रसायन पर पड़ता है बल्कि उनके बाद आने वाले छटे आवर्त की संक्रमण श्रेणी के तत्वों पर भी पड़ता है। इस प्रकार, Hf (परमाणु संख्या : 72) की सह-संयोजक परमाणु त्रिज्या 1.44 ऐंग्स्ट्रॉम तथा Zr (परमाणु संख्या : 40) जो

ग्रुप में Hf के तुरन्त बाद का तत्व है, की सहसंयोजक परमाणु त्रिज्या 1.45 ऐंग्स्ट्रॉम है। यह एक असामान्य घटना है। किसी ग्रुप में परमाणु साइज में वृद्धि सामान्य रूप से होती है। परमाणु साइजों में यह असामान्य सम्बन्ध उन तत्वों के लिए बना रहता है जो छटे आवर्त में Hf के बाद आते हैं। लैन्थैनाइड संकुचन आवर्त सारणी के पांचवें तथा छटे आवर्तों के बीच कुछ ग्रुप तत्वों की परमाणु साइजों में अनुमानित वृद्धि को लगभग सन्तुलित करता है।

15.4 लैन्थैनाइडों की प्राप्ति तथा अनुप्रयोग

दक्षिणी भारत में ट्रावेनकोर के समुद्री तट पर प्राप्त मोनेज़ाइट रेत में अनेक लैन्थैनाइड विद्यमान हैं। यह रेत मुख्यतया सीरियम फॉस्फेट, $CePO_4$ होती है। इसमें लगभग 50 से 75 प्रतिशत तक सीरियम वर्ग के ऑक्साइड तथा 5 से 9 प्रतिशत तक थोरिया (ThO_2) एवं थोड़ी मात्रा में यूरेनियम भी होता है। निष्कर्षण के पश्चात् अवयवों को आयन-विनिमय प्रविधियों द्वारा पृथक कर लिया जाता है।

शुद्ध धातुओं का कोई विशेष उपयोग नहीं होता है तथा इसीलिए लैन्थैनाइड धातुओं को मिश्रणों या मिश्र-धातुओं के रूप में निष्कर्षित किया जाता है। इनको **मिश धातु** (misch metals) कहते हैं। सीरियम का प्रयोग उन मिश धातुओं में 30 से 50 प्रतिशत तक होता है। ये दूसरे धातुओं से ऑक्सीजन तथा सल्फर के **संमार्जन** (scavenging) के लिए इस्तेमाल किये जाते हैं। मैग्नीसियम में लगभग 3 प्रतिशत मिश धातु डालने से उसकी सामर्थ्य बढ़ जाती है तथा वह जैट इंजन के पुर्जों के बनाने के काम में उपयोगी पाया गया है। मिश धातु ऐलुमिनियम को उच्च ताप-सामर्थ्य, को दृढ़ता, जंगरोधी इस्पात (स्टैनलैस स्टील) को खराद-सुकरणीयता (lathe workability) तथा कॉपर निकेल को ऑक्सीकरण प्रतिरोध प्रदान करता है।

तीस प्रतिशत आयरन के साथ मिश्रित करने पर मिश धातु अत्यन्त स्वतः-ज्वलनशील हो जाते हैं और इसी कारण इनका उपयोग जलाने वाले पत्थर (lighter stone) अथवा चकमक (flints) पत्थर के रूप में किया जाता है।

लैन्थैनाइड ऑक्साइड कांच को पालिश करने के लिए उपयोग किये जाते हैं। नियोडिमियम तथा प्रैजियोडिमियम ऑक्साइड चश्मों के लिए रंगीन कांच बनाने के लिए इस्तेमाल किये जाते हैं। ये चश्मे विशेष रूप से कांच का कार्य करने वाले लोगों द्वारा प्रयुक्त होते हैं क्योंकि ये चश्मे चमकदार एवं पीले सोडियम प्रकाश को अवशोषित करते हैं।

लैन्थैनाइड यौगिक हाइड्रोजनीकरण, विहाइड्रोजनीकरण, ऑक्सीकरण, तथा पेट्रोलियम भंजन आदि प्रक्रमों में अच्छे उत्प्रेरकों के रूप में कार्य करते हैं। वे अपने अनुचुम्बकीय तथा लोह-चुम्बकीय गुणों के कारण चुम्बकीय तथा इलेक्ट्रॉनिक युक्तियों में भी प्रयुक्त होते हैं। वे अधिक चमक के लिए आर्क-कार्बन इलेक्ट्रोडों में भरे जाते हैं। गैस लैम्प के मैन्टलों में भी सीरिया तथा थोरिया का उपयोग होता है।

15.5 ऐक्टिनाइड

ऐक्टिनियम, Ac(परमाणु संख्या: 89) के बाद 14 तत्व और होते हैं। इन तत्वों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास प्राय: लैन्थैनाइडों की अपेक्षा अधिक अनियमितताएं प्रदर्शित करते हैं (सारणी 15.2)।

सारणी 15.2

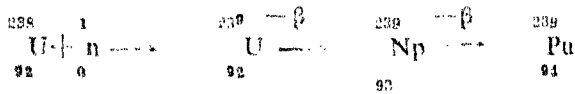
ऐक्टिनाइडों के इलेक्ट्रॉनिक विन्यास

तत्व	संकेत	परमाणु संख्या	इलेक्ट्रॉनिक विन्यास
ऐक्टिनियम	Ac	89	$6d^17s^2$
थोरियम	Th	90	$5f^06d^27s^2$
प्रोटोऐक्टिनियम	Pa	91	$5f^26d^17s^2$
यूरेनियम	U	92	$5f^66d^17s^2$
नेप्टुनियम	Np	93	$5f^46d^17s^2$
प्लूटोनियम	Pu	94	$5f^66d^07s^2$
ऐमेरिशियम	Am	95	$5f^76d^07s^2$
क्यूरियम	Cm	96	$5f^76d^17s^2$
बर्केलियम	Bk	97	$5f^96d^07s^2$
कैलीफॉर्नियम	Cf	98	$5f^{10}6d^07s^2$
आइन्सटाइनियम	Es	99	$5f^{11}6d^07s^2$
फर्मियम	Fm	100	$5f^{12}6d^07s^2$
मेन्डेलीवियम	Md	101	$5f^{13}6d^07s^2$
नोबेलियम	No	102	$5f^{14}6d^07s^2$
लारेन्सियम	Lr	103	$5f^{14}6d^17s^2$

इनमें से अधिकांश तत्व उपलब्ध न्यूक्लिअसों को त्वरित अव-नाभिकीय कणों (sub-nuclear particles) द्वारा बमबारी करके बनाये गये हैं। ये सभी रेडियोऐक्टिव धातु हैं। ऐक्टिनाइडों तथा संगत लैन्थैनाइडों के बीच निकट समानताएं ऐक्टिनाइडों को अभिलक्षित तथा पृथक करने में बहुत ही सहायक रही हैं। ये ऐक्टिनाइड बहुत ही थोड़ी मात्राओं में संश्लिष्ट किये जा सके हैं।

आग्नेय शैलों (igneous rocks) में बहुलता की दृष्टि से, थोरियम अत्यधिक प्रचुरता में पाये जाने वाला तत्व है तथा उसकी प्रतिशत मात्रा लगभग 1.15×10^{-3} है; इससे अगला अपेक्षाकृत कम पाये जाने वाला तत्व यूरेनियम है (प्रतिशत मात्रा : 4×10^{-4})। प्रकृति में अधिकांश ऐक्टिनाइड अपनी अपेक्षाकृत अल्प अर्ध-आयु के कारण विद्यमान नहीं हैं।

थोरियम का मुख्य स्रोत ट्रावनकोर के समुद्री तट पर मोनेजाइट रेत है। इसके अतिरिक्त यूरेनियम दूसरे खनिजों के साथ प्राप्त होने वाली पिच ब्लेन्ड में मिलती है। प्लूटोनियम बड़े पैमाने पर यूरेनियम-238 से परमाण्विक रिएक्टरों में बने तत्वों में से एक है।

$$^{238}_{92}U + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{239}_{92}U \xrightarrow{-\beta} ^{239}_{93}Np \xrightarrow{-\beta} ^{239}_{94}Pu$$

स्थायी अस्थायी अस्थायी स्थायी

$t_{\frac{1}{2}} = 4.5 \times 10^{9}$ वर्ष, $t_{\frac{1}{2}} = 25$ मिनट $t_{\frac{1}{2}} = 2.33$ दिन, $t_{\frac{1}{2}} = 2.4 \times 10^{4}$ वर्ष

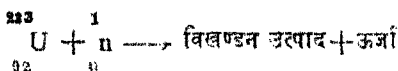
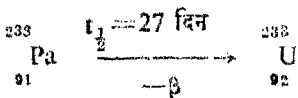
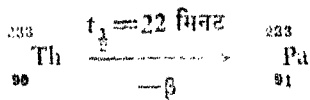
प्लूटोनियम यूरेनियम से रासायनिक रूप से भिन्न होने के कारण, प्लूटोनियम को इससे आसानी से पृथक कर लिया जाता है। U-238 विखंडनीय आइसोटोप नहीं है, जबकि प्लूटोनियम-239 यूरेनियम-235 की ही भांति, मंद न्यूट्रॉनों द्वारा बमबारी करने पर विखंडनीय हो जाता है तथा यूरेनियम-235 के समान यह संग्रह भी किया जा सकता है तथा आवश्यकता होने पर इसका प्रयोग भी किया जा सकता है। प्लूटोनियम-239 उन राष्ट्रों के बीच जो परमाणु ऊर्जा उत्पन्न करना चाहते हैं, व्यापार करने का एक महत्वपूर्ण पदार्थ है।

किसी रिएक्टर में थोरियम-232 भी अनेक समान चरणों द्वारा विखंडनीय यूरेनियम-233 में रूपान्तरित किया जा सकता है।

$$^{232}_{90}U + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{233}_{90}Th$$

$$^{233}_{90}Th \xrightarrow[-\beta]{t_{\frac{1}{2}} = 22 \text{ मिनट}} ^{233}_{91}Pa$$

$$^{233}_{91}Pa \xrightarrow[-\beta]{t_{\frac{1}{2}} = 27 \text{ दिन}} ^{233}_{92}U$$

$$^{233}_{92}U + ^{1}_{0}n \longrightarrow \text{विखण्डन उत्पाद} + \text{ऊर्जा}$$

U-233 की अर्ध-आयु 1.6×10^{5} वर्ष है।

यूरेनियम के लवणों का रंग हरे कांच जैसा होता है। थोरियम ऑक्साइड का उपयोग गैस के मैंटल (mantle) बनाने में किया जाता है। रेशम के रेशों से बुना हुआ मैंटल थोरियम तथा सीरियम नाइट्रेट के मिश्रित विलयन में (जो क्रमशः 99 प्रतिशत तथा 1 प्रतिशत के अनुपात में मिलाकर बनाया जाता है) डुबाया जाता है। यह सुखा कर इसी रूप में बेचा जाता है। इसको गैस-लैम्प में लगाकर, पहली बार जलाने पर रेशम के रेशे जल जाते हैं तथा थोरिया (ThO_2) तथा सीरिया (CeO_2) का जाल, कुछ-कुछ भंगुर थैली के रूप में बच रहता है। ये दोनों ऑक्साइड उच्च ताप सहन कर सकते हैं।

परमाणु ऊर्जा संयंत्रों में प्लूटोनियम विखंडनीय पदार्थ (ईंधन) के रूप में कार्य करता है। उपयोग कर लेने के बाद, इसको उत्पादों से रासायनिक पृथक्करण द्वारा पुनः समृद्ध करके दोबारा इस्तेमाल किया जा सकता है। क्योंकि यह परमाणु बम बनाने के लिए भी उपयोग किया जाता है, अतः परमाणु ऊर्जा संयंत्र अंतर्राष्ट्रीय रूप से नियन्त्रित किये जाते हैं।

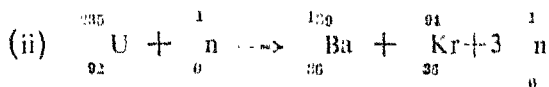
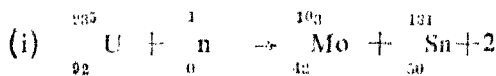
उदाहरण 15.1 :

प्लूटोनियम-239 ऊष्मीय न्यूट्रॉन को अवशोषित करके विखंडन अभिक्रिया करता है। इस प्रकार अभिक्रिया में तीन नये न्यूट्रॉन निकलते हैं। ऐसा कोई तरीका प्रस्तावित कीजिए जिससे आइसोटोप Kr-94 एक उत्पाद के रूप में प्राप्त किया जा सके।

हल :

U-235 का विखंडन लगभग 30 विभिन्न तरीकों में निरूपित किया जाता है। इनमें से दो तरीकों को निम्न प्रकार निरूपित किया गया है :

(i) $^{235}_{92}U + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{103}_{42}Mo + ^{131}_{50}Sn + 2$

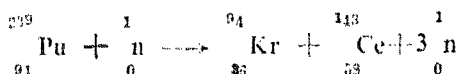
(ii) $^{235}_{92}U + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{139}_{56}Ba + ^{94}_{36}Kr + 3\,^{1}_{0}n$

विखंडन अभिक्रिया के लिए अनिवार्य आवश्यकताएं निम्नलिखित हैं :

(i) कुल द्रव्यमान संख्या अपरिवर्तित होनी चाहिए।

(ii) प्रोटोनों की कुल संख्या अपरिवर्तित होनी चाहिए।

(iii) उत्पाद के परमाणुओं की द्रव्यमान संख्या कुल की लगभग आधी होनी चाहिए। Pu-239 के विखंडन में एक न्यूट्रॉन ग्रहण होता है तथा 3 न्यूट्रॉन निकलते हैं। इस प्रकार द्रव्यमान

संख्या तथा प्रोटॉन संख्या जिसका विभाजन होता है, क्रमश: 237 तथा 94 होगी। Kr-94 की परमाणु संख्या 36 है। दूसरे तत्व की परमाणु संख्या 53 होगी तथा इसका समस्थानिकीय द्रव्यमान 143 होगा।

$$^{239}_{94}Pu + ^{1}_{0}n \longrightarrow ^{94}_{36}Kr + ^{143}_{53}Ce + 3\,^{1}_{0}n$$

15.6 ट्रान्स-ऐक्टिनाइड तत्व

ऐक्टिनाइड श्रेणी लारेन्सियम, Lr (परमाणु संख्या: 103) के संश्लेषण के साथ ही पूर्ण हो गई थी। 104 तथा 105 परमाणु संख्या वाले तत्वों के संश्लेषण से $6d$-संक्रमण श्रेणी का भरना प्रारम्भ हो गया। इन तत्वों में से कुछ के नाम अभी तक भी अन्तिम रूप से स्वीकृत नहीं हुए हैं जैसे, रूसी वैज्ञानिकों ने परमाणु संख्या 102 के तत्व के लिए **जॉलियोसियम** (joliocium) तथा परमाणु संख्या 104 के तत्व के लिए **कुर्शटोवियम** (kurchatovium) नाम प्रस्तुत किये हैं जब कि अमेरिकी वैज्ञानिक इनको क्रमश: **नोबेलियम** (nobelium) तथा **रदरफोर्डियम** (rutherfordium) कहते हैं। अमेरिकी प्रस्ताव के अनुसार परमाणु संख्या 105 के तत्व का नाम **हानियम** (hahnium) है। मण्डलीफ (Mendeleev) के दिनों की स्मृति के आधार पर ही नये बनाये गये तत्वों को "**एक**" **तत्व** ('eka'-elements) नाम दिया जा रहा है। $6d$-श्रेणी परमाणु संख्या 112 (एक-मर्करी) के साथ ही पूर्ण हो जानी चाहिए तथा इसके बाद $7p$-कक्षक 113 से 118 तक के तत्वों के लिए भरे जाने चाहिए। इसके बाद $8s^1$ तथा $8s^2$ इलेक्ट्रॉनिक विन्यास के तत्व आयेंगे। ऐसा अनुमान किया जाता है कि इन नये तत्वों में से अधिकांश तत्व अति अल्पायु के होंगे। परन्तु, **स्थायित्व संख्या** (मैजिक संख्या)* के संगत परमाणु संख्याओं के तत्वों का स्थायित्व यह प्रस्तुत करता है कि परमाणु संख्या 114 (एक-लेड) तथा 164 (द्वि-लेड, dvi-lead) के तत्व अपेक्षाकृत स्थायी होंगे। आवर्त सारणी के इस विस्तार के लिए $9g$-कक्षकों की आवश्यकता होगी। अत: आवर्त सारणी में संगत तत्वों को g-ब्लॉक के रूप में निरूपित करने के लिए अलग से विशेष स्थान की आवश्यकता पड़ेगी।

प्रश्न

15.1 संक्रमण तथा आन्तरिक-संक्रमण तत्वों की इलेक्ट्रॉनिक संरचनाओं में क्या अन्तर है?

15.2 लारेन्सियम, Lr (परमाणु संख्या : 103) के बाद के तत्व p-तथा d-ब्लॉक में से किस में होंगे ?

---

* यह देखा गया है कि कुछ निश्चित न्यूट्रॉन या प्रोट्रॉन संख्याओं के परमाणु-न्यूक्लिआइड दूसरों की अपेक्षा काफी अधिक स्थायी होते है। ऐसी संख्याओं को **मैजिक संख्या** (magic numbers) या **स्थायित्व संख्या** का नाम दिया गया है। ये संख्याएं 2,8,20,50,82,126,164, आदि हैं।

15.3 शून्य ग्रुप में रेडॉन (परमाणु संख्या : 86) के बाद के दो और तत्वों की परमाणु संख्या क्या होगी ?

15.4 निम्न शब्दों को समझाइए :
लैन्थैनाइड, ऐक्टिनाइड, दुर्लभ मृदा, न्यूक्लीय ईंधन, एक-मर्करी, मैजिक संख्या ।

15.5 लैन्थैनाइड संकुचन से आप क्या समझते हैं तथा यह कैसे होता है ?

15.6 $4f$-श्रेणी तथा $5f$-श्रेणी के तत्वों को उनके अपने मिश्रणों से पृथक करने के लिए कोई औद्योगिक प्रक्रम क्यों ज्ञात नहीं है ?

15.7 लैन्थैनाइडों के उपयोग बताइए ।

15.8 प्लूटोनियम किस प्रकार प्राप्त किया जाता है तथा इसका क्या उपयोग है ?

15.9 यूरेनियम लवण सामान्य रसायन है परन्तु यूरेनियम से परमाणु ऊर्जा का उत्पादन बहुत मंहगी विधि है । इसका स्पष्टीकरण कीजिए ।

ऐल्किल तथा ऐरिल हैलाइड

[Alkyl and Aryl Halides]

ऐल्किल हैलाइडों का सामान्य सूत्र R–X है। इसमें R ऐल्किल समूह का तथा X किसी हैलोजन परमाणु का प्रतीक है। इनको प्रतिस्थापित (substituted) ऐल्केन भी कहा जाता है जिनमें कार्बन शृंखला के साथ संलग्न हाइड्रोजन परमाणुओं में से एक को किसी एक हैलोजन परमाणु से प्रतिस्थापित किया जाता है। ऐल्किल फ्लुओराइडों तथा अन्य हैलोजन प्रतिस्थापित ऐल्केनों की विरचन विधियों तथा गुणों में स्पष्ट रूप से विभिन्नताएं हैं। अतः, ऐल्किल हैलाइडों तथा दूसरे फ्लुओरो कार्बनों को पृथक रूप से वर्णित किया गया है। यहां पर हम ऐल्किल क्लोराइडों, ब्रोमाइडों तथा आयोडाइडों का ही वर्णन करेंगे जो अपनी विरचन-विधियों तथा अभिक्रियाओं में लगभग समान हैं।

ऐरिल हैलाइड वे यौगिक हैं जिनमें हैलोजन जैसे, Cl, Br या I के सदृश का परमाणु हाइड्रोजन परमाणु को प्रतिस्थापित करके किसी ऐरोमैटिक वलय के साथ संलग्न होता है। इस प्रकार, C_6H_5Cl तथा $ClC_6H_4CH_3$, ऐरिल क्लोराइडों के उदाहरण हैं जिनमें क्लोरीन परमाणु ऐरोमैटिक बेन्जीन वलय के किसी एक कार्बन परमाणु के साथ जुड़ा है।

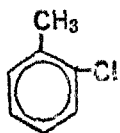
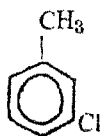
16.1 नाम पद्धति

प्रथम कुछ ऐल्किल हैलाइडों के रूढ़ तथा आई. यू. पी. ए. सी. (I.U.P.A.C.) नाम निम्नलिखित हैं :

सूत्र	रूढ़ नाम	आई. यू. पी. ए. सी. नाम
CH_3Cl	मेथिल क्लोराइड	क्लोरोमेथैन
CH_3CH_2Cl	एथिल क्लोराइड	क्लोरोएथेन
$CH_3CH_2CH_2Cl$	नॉर्मल-प्रोपिल क्लोराइड	1-क्लोरोप्रोपेन

सूत्र	रूढ़नाम	आई. यू. पी. ए. सी. नाम
$(CH_3)_2CHCl$	आइसो-प्रोपिल क्लोराइड	2-क्लोरोप्रोपेन
$CH_3CH_2CH_2CH_2Cl$	नॉर्मल-ब्यूटिल क्लोराइड	1-क्लोरोब्यूटेन
$CH_3-CH(Cl)-CH_2-CH_3$	द्वितीयक-ब्यूटिल क्लोराइड	2-क्लोरोब्यूटेन
$(CH_3)_2CHCH_2Cl$	आइसो-ब्यूटिल क्लोराइड	1-क्लोरो-2-मेथिल प्रोपेन
$(CH_3)_2C(Cl)-CH_3$	तृतीयक-ब्यूटिल क्लोराइड	2-क्लोरो-2-मेथिल प्रोपेन

अतः, नाम पद्धति के रूढ़ तंत्र में, ऐल्किल समूह के रूढ़ नाम को हैलाइड नाम के साथ जोड़ कर ऐल्किल हैलाइड का नाम रखा जाता है। आई. यू. पी. ए. सी. तंत्र में, हैलोजन को एक प्रतिस्थापी के रूप में माना जाता है तथा हैलोहाइड्रोकार्बनों को एक-शब्द वाला नाम दिया जाता है। उपर्युक्त सारणी में दिये गये यौगिकों में क्लोरीन परमाणु के स्थान पर ब्रोमीन या आयोडीन का प्रतिस्थापन करने से संगत ब्रोमो या आयोडो-हाइड्रोकार्बन बनेंगे।

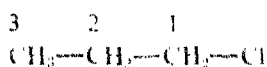
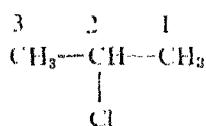
क्लोरोबेन्जीन ऐरिल हैलाइड वर्ग का प्रथम सदस्य है। अगला उच्चतर सजातीय टालूईन वलय के एक हाइड्रोजन परमाणु को किसी हैलोजन परमाणु द्वारा विस्थापित करके प्राप्त किया जाता है। इस प्रकार का प्रतिविस्थापन मेथिल समूह के प्रति **ऑर्थो, मेटा या पैरा** स्थिति पर कहीं भी हो सकता है। फलतः, क्लोरोटालूईन के लिए निम्न तीन समावयवी (isomers) सम्भव हैं।

o-क्लोरोटॉलूईन (2-क्लोरोटॉलूईन) ; *m*-क्लोरोटॉलूईन (3-क्लोरोटॉलूईन) ; *p*-क्लोरोटॉलूईन (4-क्लोरोटॉलूईन)

मेथिल समूह के एक हाइड्रोजन परमाणु को विस्थापित करने से चौथा समावयवी बेन्जिल क्लोराइड बनता जो ऐरिल हैलाइड के बजाय ऐल्किल हैलाइड माना जाता है। क्योंकि इसमें हैलोजन परमाणु सीधे बेन्जीन वलय के साथ संलग्न नहीं है।

बेन्जिल क्लोराइड

16.2 समावयवता के विषय में अधिक अध्ययन

हम पहले ही भाग I (परिच्छेद 16.1) में ऐल्केनों में संरचनात्मक समावयवता के बारे में वर्णन कर चुके हैं। ऐसे समावयवी यौगिकों के अणु-सूत्र समान होते हैं परन्तु उनके संरचनात्मक सूत्र भिन्न होते हैं। अणुओं में परमाणुओं के एक दूसरे के साथ बंधे रहने के अनुक्रम में परिवर्तन के कारण ऐसा होता है। अणु में किसी हैलोजन परमाणु के प्रवेश के साथ ही, कार्बन श्रृंखला में हैलोजन परमाणु की स्थिति के अनुसार, समावयवता की एक नई सम्भावना उत्पन्न हो जाती है। इस प्रकार की समावयवता को **स्थान-समावयवता** (position isomerism) कहा जाता है। 1-क्लोरोप्रोपेन तथा 2-क्लोरोप्रोपेन दो स्थान-समावयव हैं जिनमें समान कार्बन श्रृंखलायें विद्यमान हैं परन्तु हैलोजन परमाणु की स्थितियां भिन्न-भिन्न होती हैं।

$$\overset{3}{CH_3}—\overset{2}{CH_2}—\overset{1}{CH_2}—Cl \qquad\qquad \overset{3}{CH_3}—\underset{\displaystyle Cl}{\overset{2}{CH}}—\overset{1}{CH_3}$$

1—क्लोरोप्रोपेन 2-क्लोरोप्रोपेन

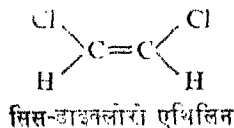
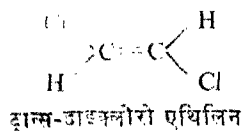
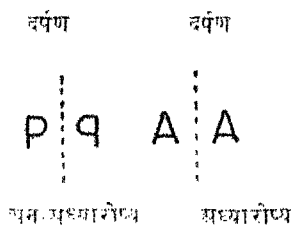
परन्तु, किसी अणु में, आकाश में परमाणुओं या परमाणुओं के समूहों के असमान अभिविन्यास से भी समावयवता उत्पन्न हो जाती है। इस प्रकार की समावयवता को **आकाशीय समावयवता** (spatial isomerism) या **त्रिविम समावयवता*** (stereo-isomerism) कहते हैं। आकाश में परमाणुओं या परमाणुओं के समूहों के विभिन्न आकाशीय विन्यासों से उत्पन्न समावयवी **त्रिविम समावयवी** (stereo-isomers) कहलाते हैं।

---

* त्रिविम का अर्थ है, आकाश

हम यहां स्मरण कर सकते हैं कि ज्यामितिय समावयवता (**सिस-ट्रान्स समावयवता**) में भी समावयवी समान संरचनात्मक सूत्र रखते हैं, परन्तु द्विआबन्ध के चारों ओर सीमित घूर्णन के फलस्वरुप, अणुओं में परमाणुओं या समूहों के दो विभिन्न आकाशीय विन्यास सम्भव हैं। अतः ज्यामितिय समावयवता (geometrical isomerism) त्रिविम समावयवता की ही एक क़िस्म है तथा दूसरी क़िस्म प्रकाशीय समावयवता (optical isomerism) है।

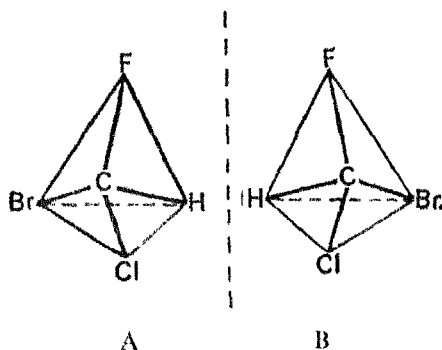
Cl, H ⟩C=C⟨ H, Cl
ट्रान्स-डाइक्लोरो एथिलिन

Cl, H ⟩C=C⟨ Cl, H
सिस-डाइक्लोरो एथिलिन

रोचक एवं जटिल समावयवता उन पदार्थों द्वारा प्रदर्शित की जाती है जिनके अणु विसममित (dissymmetric) होते हैं। विसममित अणु वह है जो अक्षर p के समान तथा अक्षर A के असमान अपनी दर्पण प्रतिबिम्ब पर अध्यारोपित (superimpose) नहीं होता है (चित्र 16.1)। किसी वस्तु का एक दूसरा सामान्य उदाहरण जो अपनी दर्पण प्रतिबिम्ब (mirror image) पर अध्यारोपित नहीं होता है, मनुष्य का हाथ है। दक्षिण हस्त वाम हस्त का दर्पण प्रतिबिम्ब है।

चित्र 16.1 अनाध्यारोप्य (non-superimposable) **तथा अध्यारोप्य** (superimposable) **आकृतियां**

दोनो हाथों को आमने-सामने रखा जा सकता है परन्तु एक दूसरे के ऊपर संपाती ढंग से नही रखा जा सकता। किसी बटन के साथ इस स्थिति की तुलना करो। सममित आकार होने के कारण एक बटन दूसरे बटन को ठीक-ठीक ढक लेगा। अतः एक बटन दूसरे बटन का दर्पण प्रतिबिम्ब होगा।

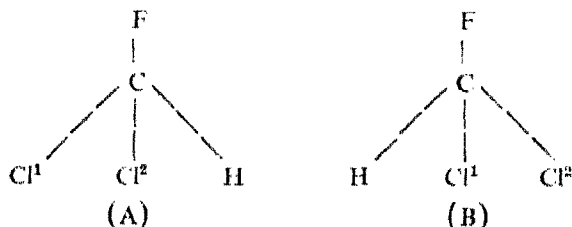
मनुष्य के हाथ की भांति, सभी वस्तुएं जो अपने दर्पण प्रतिबिम्बों पर सम्पाती नहीं होती है, विसममित वस्तुएं कहलाती हैं।

कार्बन यौगिकों में विसममिति-sp^3 संकरित कार्बन परमाणु की चतुष्फलकीय ज्यामिति का ही परिणाम है। सर्वप्रथम लेबल (Lebel) और वान्ट हॉफ (van't hoff) ने सन् 1873 में यह विचार

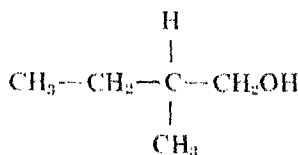
प्रस्तुत किया कि कार्बन परमाणु चार आबन्ध बनाता है जो किसी चतुष्फलक के चार कोनों की ओर दर्शित होते हैं। फ्लुओरोक्लोरोब्रोमोमेथैन का चतुष्फलकीय मॉडल तथा इसका दर्पण प्रतिबिम्ब चित्र 16.2 में दिखाये गये हैं।

चित्र 16.2 फ्लुओरोक्लोरोब्रोमोमेथन एवं उसका दर्पण प्रतिबिम्ब।

इस उदाहरण में कार्बन परमाणु के साथ संलग्न सभी चारों परमाणु भिन्न-भिन्न हैं। यहां पर दी गई A तथा B व्यवस्थाएं क्रमशः वस्तु तथा उसके दर्पण प्रतिबिम्ब के रूप में एक दूसरे के साथ सम्बन्धित हैं। हम जानते हैं कि किसी अक्ष के चारों ओर कोई घूर्णन गति या आबन्धों के विदलन के सिवाए, कोई दूसरा हेर-फेर एक मॉडल को दूसरे के ऊपर अध्यारोपित *नहीं कर सकता है। परमाणुओं के इन

---

*यदि किसी कार्बन परमाणु के साथ संलग्न कोई दो समूह समान हैं जैसा कि डाइक्लोरोफ्लुओरोमेथैन में दिखाया गया है, तो अणु उसमें विसममित नहीं हो पाता और ऐसी स्थिति में यह अक्ष के चारों ओर सरल घूर्णन गति कराने पर अपने दर्पण प्रतिबिम्ब पर अध्यारोपित कर लेगी। विद्यार्थी स्वयं वास्तविक मॉडलों का संचालन करके अपने आप को संतुष्ट कर सकते हैं। चित्र 16.3 में मॉडल A मॉडल B पर अध्यारोपित हो जायेगा, यदि यह मॉडल 120° के कोण पर इस प्रकार घुमाया जाय कि परमाणु H, Cl^{1} की स्थिति परमाणु Cl^{1}, Cl^{2} की स्थिति, तथा परमाणु Cl^{2}, परमाणु H की स्थिति ले लेगा। परमाणु F का स्थान नहीं बदलेगा।

चित्र 16.3 A तथा B में डाइक्लोरो फ्लुओरोमेथैन की दो स्थितियां प्रदर्शित की गई हैं।

विन्यासों में से **प्रत्येक** त्रिविम समावयवी को निरुपित करता है जो अपने दर्पण प्रतिबिम्ब पर अध्यारोपित नहीं होता है; अतः, फ्लुओरोक्लोरोब्रोमोमेथैन विसममित अणु है। त्रिविम समावयवी जो एक दूसरे के साथ दो अन्-अध्यारोप्य (non-superimposable) आकाशीय विन्यासों के रूप में सम्बन्धित हैं, **ऐनैन्टियोमर** (enantiomers) कहलाते हैं। ऐनैन्टियोमर भौतिक तथा रासायनिक गुणों में अधिकांशतः समान होते हैं परन्तु वे अपने क्रिस्टलों के आकारों, प्रकाशीय घूर्णनों तथा जैविक सक्रियताओं में भिन्न होंगे। सारिणी 16.1, 2-मेथिल-1-ब्यूटेनॉल ऐनैन्टियोमरों के कुछ भौतिक गुणों को प्रदर्शित करती है जिसमें कार्बन संख्या 2 चार विभिन्न समूहों H, CH_2OH, CH_3 तथा C_2H_5 के साथ संलग्न है। यह

$$CH_3-CH_2-\overset{\displaystyle H\atop|}{\underset{|\atop\displaystyle CH_3}{C}}-CH_2OH$$

2-मेथिल-1-ब्यूटेनॉल

कार्बन परमाणु अणु में एक असममित केन्द्र बनाता है। किसी अणु में कोई कार्बन परमाणु जो चार भिन्न परमाणुओं या समूहों के साथ चतुष्फलकीय रूप से जुड़ा हुआ होता है, **असममित कार्बन परमाणु** कहलाता है।

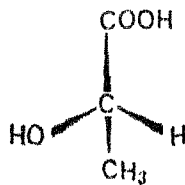
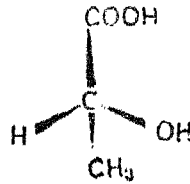
सारणी 16.1

ऐनैन्टियोमरों के भौतिक गुण

	(+) 2-मेथिल-1-ब्यूटेनॉल	(−) 2-मेथिल-1-ब्यूटेनॉल
विशिष्ट प्रकाशीय घूर्णन	+5.756°	−5.756°
क्वथनांक	401.9के	401.9के
घनत्व	0.8193	0.8193
अपवर्तनांक	1.4173	1.4173

किसी पदार्थ के दो ऐनैन्टियोमरों के बीच पहचान करने की सुविधाजनक विधि समतल-ध्रुवित (plane polarised) प्रकाश के प्रति उनके व्यवहार से सम्बन्धित है। जब ऐनैन्टियोमर (यदि द्रव हैं, तो उसी रूप में, या यदि ठोस हैं, तो विलयनों के रूप में) समतल ध्रुवित प्रकाश की किरण पुंज के पथ में रखे जाते हैं, तो वे ध्रुवित प्रकाश के तल को विपरीत दिशाओं में समान विस्तार तक घूर्णित करेंगे। वह ऐनैन्टियोमर जो इस समतल को दक्षिण पक्ष (right) की ओर घुमाता है, **दक्षिण+ध्रुवण-घूर्णक** [dextro (+) ratatory] कहलाता है तथा दूसरा जो इसको वाम पक्ष (left) की ओर घुमाता है,

वाम( )ध्रुवण-घूर्णक [laevo(—) rotatory] कहलाता है। किसी पदार्थ के दक्षिण ध्रुवण तथा वाम ध्रुवण रूप क्रमशः (+)तथा (—)चिह्नों द्वारा निर्दिष्ट किये जाते हैं। लैक्टिक अम्ल के दो एनैन्शियोमर निम्न प्रकार दिखाये गये हैं।

COOH — C — CH$_3$ (HO, H)　　COOH — C — CH$_3$ (H, OH)

(+) लैक्टिक अम्ल　　(—) लैक्टिक अम्ल

हम जानते हैं कि साधारण प्रकाश विभिन्न तरंग-दैर्ध्यों की प्रकाश तरंगों से संगठित होता है साधारण श्वेत प्रकाश को किसी प्रिज्म या ग्रेटिंग में से गुजार करके एकवर्णी प्रकाश (अर्थात् केवल एक ही तरंग-दैर्ध्य का प्रकाश) प्राप्त किया जाता है। यह किसी लैम्प का जो केवल एक ही तरंग-दैर्ध्य का प्रकाश देता है, उपयोग करके भी प्राप्त किया जा सकता है, उदाहरणार्थ, सोडियम लैम्प लगभग 5893 ऐंग्स्ट्रॉम तरंग-दैर्ध्य का पीला प्रकाश उत्सर्जित करता है। चाहे यह साधारण प्रकाश हो, या एकवर्णी विकिरण, यह उन सभी तरंगों से बना हुआ होता है जो प्रकाश संचरण की रेखा में से होकर जाने वाले अनेक विभिन्न समतलों में कम्पन करते हैं। यदि ऐसा प्रकाश किरण-पुंज निकाल (Nicol) प्रिज्म* (जिसका नाम इसके खोजकर्ता पर रखा गया है) जैसी किसी युक्ति में से होकर जाता है, तो वह प्रकाश समतल ध्रुवित प्रकाश में परिवर्तित हो जाता है जिसमें कम्पन केवल एक ही तल में होते हैं।

यदि समतल ध्रुवित प्रकाश की किरण-पुंज किसी असममित पदार्थ में से होकर जाती है, तो ध्रुवण तल परिवर्तित हो जाता है। इसलिए असममित पदार्थ को ध्रुवण घूर्णक (optically active) कहते हैं। वे समावयवी जो समतल ध्रुवित प्रकाश के प्रति अपने व्यवहार में भिन्न हैं, **प्रकाशिक समावयवी** (optical isomers) कहलाते हैं। प्रकाशिक समावयवी के विद्यमान होने की परिघटना को **प्रकाशिक समावयवता** (optical isomerism) कहते हैं।

समतल ध्रुवित प्रकाश के इस घूर्णन या प्रकाशिक सक्रियता या ध्रुवण घूर्णनता को अभिज्ञात किया जा सकता है तथा ध्रुवणमापी (polarimeter) यंत्र की सहायता से मापा जा सकता है।

---

*निकाल प्रिज्म, $CaCO_3$ के विशिष्ट क्रिस्टलीय रूप से जिसको कैलसाइट कहते है, बनाये जाते हैं। कैलसाइट के समान्तर षटफलक को कोने से काटा जाता है तथा इसके बाद यह फिर कनाडा बाल्सम (canada balsam) के द्वारा जोड़ दिया जाता है।

16.2-1 रेसिमिक मिश्रण

यदि कोई पदार्थ ध्रुवणमापी के द्वारा ध्रुवण अघूर्णक (optically inactive) पाया जाता है, तो अनिवार्य रूप से इसका यह अर्थ नहीं है कि इसमें सममित अणु होने चाहिए। दक्षिण ध्रुवण तथा वाम ध्रुवण ऐनैन्टियोमर को समान मात्राओं में परस्पर मिलाने पर भी ध्रुवण अघूर्णकता देखी जाती है। इनमें से एक में ध्रुवित प्रकाश के तल को दक्षिण पक्ष की ओर घुमाने की प्रवृत्ति होती है, जबकि दूसरे में इसको वाम पक्ष की ओर समान विस्तार तक घुमाने की प्रवृत्ति होती है। इस प्रकार नेट प्रभाव यह होता है कि कोई ध्रुवण घूर्णन नहीं देखा जाता है। d- तथा l- ऐनैन्टियोमरों के ऐसे मिश्रण को **रेसिमिक (racemic) मिश्रण** या **रूपान्तरण** कहते है तथा यह dl या (±) के रूप में निर्दिष्ट किया जाता है। दो ऐनैन्टियोमरों को समान मात्राओं में यांत्रिक रूप से मिश्रित करके रेसिमिक मिश्रण बनाया जाता है। अधिकांश कार्बनिक संश्लेषणों में, शुद्ध ध्रुवण घूर्णक ऐनैन्टियोमरों के बजाए, रेसिमिक उत्पाद बनते है। दो ऐनैन्टियोमर के बनने की समान सम्भावनाओं के कारण ऐसा होता है। परन्तु, जैविक तन्त्रों में जहां अधिकांश संश्लेषण एन्जाइम की सहायता से किये जाते है, प्रायः पदार्थ का केवल एक ही ऐनैन्टियोमर उत्पन्न होता है। ऐसे संश्लेषण को जिसम किसी असममित पदार्थ का केवल एक एनैन्टियोमर बनता है, **असममित संश्लेषण** कहते हैं। उच्च कोटि जीवों में उपस्थित सभी ऐमीनों अम्ल वाम ध्रुवण ऐमीनों अम्ल होते है। अंगूरों से प्राप्त ग्लूकोस तथा गन्नों से प्राप्त शर्करा दोनों ही दक्षिण ध्रुवण घूर्णक होते हैं। रेसिमिक रूपान्तरण उपयुक्त परिस्थितियों में d- तथा l- ऐनैन्टियोमरों में पृथक किये जा सकते हैं। इस पृथक्करण प्रक्रम को **वियोजन** (resolution) कहते हैं।

16.2-2 विन्यास

हम ऊपर पढ़ चुके है कि ऐनैन्टियोमर युग्म किसी असममित कार्बन परमाणु पर प्रतिस्थापियों के दो विभिन्न आकाशीय (त्रिविम) व्यवस्थाओं को निरूपित करते है। इन व्यवस्थाओं में से प्रत्येक को **विन्यास** (configuration) कहा जाता है।

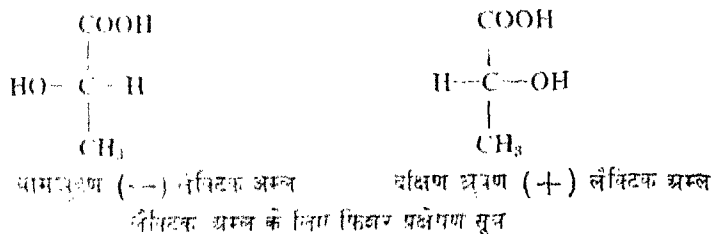
आप स्मरण करेंगे कि कार्बनिक अणु का वर्णन करने के लिए संरचनात्मक सूत्रों की आवश्यकता होती है, केवल अणु सूत्र ही पर्याप्त नहीं होते है। त्रिविम समावयवीयों में, संरचनात्मक सूत्र भी समावयवीयों को पूर्णतया निरूपण नहीं कर पाते हैं, क्योंकि किसी असममित कार्बन परमाणु के चारों ओर आकाश में परमाणुओं या समूहों की व्यवस्थाएँ भी प्रकाशिक समावयवीयों के लिए महत्वपूर्ण हैं। फिशर (Fischer) ने एक विशिष्ट अभिविन्यास प्रस्तुत किया जिसमें किसी ऐनैन्टियोमर अणु को लिखने के लिए इसका प्रक्षेपित (projected) सूत्र ज्ञात होना चाहिए।

फिशर प्रक्षेपण में, अणु इस प्रकार रखा जाता है कि इसका असममित कार्बन परमाणु कागज के तल में होता है। अणु में ऊपर के तथा नीचे के समूह समान रूप से इस तल के **नीचे** झुके होते हैं, तथा वाम तथा दक्षिण पक्ष के समूह उसी प्रकार तल के **ऊपर** समान रूप से झुके होते हैं। किसी अणु में असममित कार्बन के साथ संलग्न समूह तब क्रॉस के आकार में तल पर प्रक्षेपित

किये जाते हैं। लैक्टिक अम्ल (पृष्ठ संख्या 256) के लिए फिशर सूत्र के फिशर प्रक्षेपणों को निम्न प्रकार दिखाया गया है।

```
     COOH                    COOH
      |                       |
HO ─ C ─ H               H ─ C ─ OH
      |                       |
     CH₃                     CH₃
```

वामध्रुवण (−) लैक्टिक अम्ल   दक्षिण ध्रुवण (+) लैक्टिक अम्ल

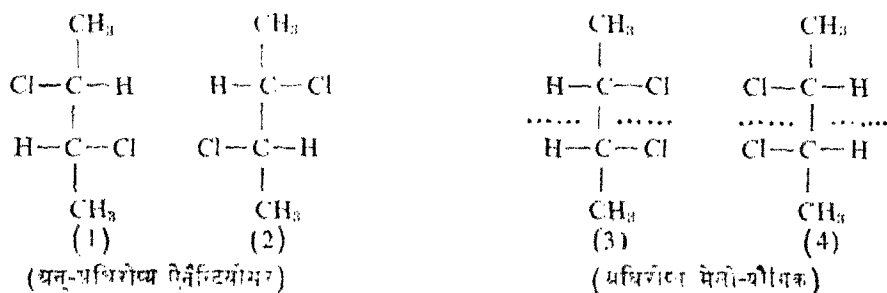
लैक्टिक अम्ल के लिए फिशर प्रक्षेपण सूत्र

इन फिशर प्रक्षेपण सूत्रों में, दाहिनी ओर स्थित –OH समूह युक्त ऐनैन्टियोमर D- अक्षर द्वारा तथा बायीं ओर स्थित –OH समूह युक्त दूसरा ऐनैन्टियोमर को L-अक्षर द्वारा निर्दिष्ट किया जाता है। D- तथा L- संकेत सूत्र में नीचे की ओर से प्रथम असममित कार्बन परमाणु के चारों ओर त्रिविम वितरणों (spatial distributions) के सूचक हैं परन्तु अणु की ध्रुवण घूर्णन क्षमता (optical rotating power) के सूचक नहीं है। पदार्थों की ध्रुवण घूर्णन क्षमता दक्षिण-ध्रुवण घूर्णन के लिए (+) चिह्न तथा वाम ध्रुवण-घूर्णन के लिए (—) चिह्न लगाकर निर्दिष्ट की जा सकती है। अतः d- लैक्टिक अम्ल, अर्थात् दक्षिण ध्रुवण घूर्णक अम्ल को L (+) लैक्टिक अम्ल के रूप में निरूपित किया जाता है। इसी तर्क के आधार पर l-, वाम-ध्रुवण लैक्टिक अम्ल को जिसमें असममित कार्बन परमाणु पर H तथा OH समूह दक्षिण ध्रुवण लैक्टिक अम्ल के प्रति विपरीत स्थितियों में स्थित हैं, D (—) लैक्टिक अम्ल द्वारा निरूपित किया जाता है।

D(+) एवं L(—), तथा D(—) एवं L(+) ऐनैन्टियोमर उन यौगिकों में भी सम्भव हो सकते हैं जिनमें एक से अधिक असममित कार्बन परमाणु होते हैं।

16.2-3 प्रति अणु अनेक असममित केन्द्र

दो या अधिक असममित केन्द्रों युक्त यौगिक दो से अधिक त्रिविम समावयवी रूपों में विद्यमान होते हैं। 2, 3-डाइक्लोरो ब्यूटेन में, दो असममित कार्बन परमाणु (2 तथा 3) उपस्थित होते हैं। माडलों का उपयोग करके हम निम्न संरचनाएं लिख सकते हैं.

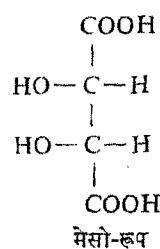
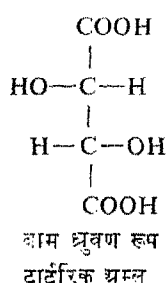
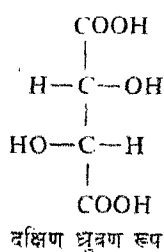
```
     CH₃            CH₃                  CH₃              CH₃
      |              |                    |                |
Cl ─ C ─ H      H ─ C ─ Cl          H ─ C ─ Cl      Cl ─ C ─ H
      |              |            ...... | ......   ...... | ......
H ─ C ─ Cl     Cl ─ C ─ H          H ─ C ─ Cl      Cl ─ C ─ H
      |              |                    |                |
     CH₃            CH₃                  CH₃              CH₃
     (1)            (2)                  (3)              (4)
```

(अन्-अध्यारोप्य ऐनैन्टियोमर)   (अध्यारोप्य मेसो-यौगिक)

संरचनाएं (1) तथा (2) अन्-अधिरोप्य दर्पण प्रतिबिम्ब है तथा इसीलिए ये ऐनैन्टियोमर हैं। परन्तु, संरचनाएं (3) तथा (4) अधिरोप्य दर्पण प्रतिबिम्ब हैं तथा इसीलिए असममित नहीं हैं, यद्यपि उनमें असममित कार्बन परमाणु विद्यमान हैं। उनमें सममिति तल (plane of symmetry) होता है जैसा कि बिन्दुकित रेखाओं द्वारा दिखाया गया है। ऐसे त्रिविम-समावयवीयों को मेसो-रूप (meso-forms) कहते हैं।

मिसो-यौगिक वह यौगिक है जिसके अणुओं में समरूप असममित कार्बन परमाणु होते हैं। तथा जिनके प्रभाव ध्रुवण घूर्णन के कारण विरोध करते हैं तथा एक दूसरे को ठीक-ठीक निष्प्रभाव कर देते हैं। मिसो-ऐनैन्टियोमर ध्रुवण अघूर्णक होते हैं, तथा रेसिमिक रूपान्तरणों के असमान, वे ध्रुवण घूर्णक ऐनैन्टियोमर में वियोजित नहीं किये जा सकते हैं।

टार्टरिक अम्ल एक दूसरा सामान्य उदाहरण है जो दक्षिण ध्रुवण, वाम ध्रुवण तथा मिसो-रूपों में विद्यमान है।

दक्षिण ध्रुवण रूप　　वाम ध्रुवण रूप　　मेसो-रूप

टार्टरिक अम्ल

16.3 ऐल्किल हैलाइडों का विरचन

ऐल्किल हैलाइडों के प्रयोगशाला विरचन के लिए, आरम्भिक पदार्थ सामान्यतया ऐल्कोहॉल या हाइड्रोकार्बन होते हैं।

(i) ऐल्कोहॉलों से ऐल्किल हैलाइड

$$ROH \longrightarrow RX$$

यह एक प्रतिस्थापन अभिक्रिया है। ऐल्कोहॉलों में उपस्थित हाइड्रोक्सिल समूह को किसी हैलोजन परमाणु से विस्थापित करने के लिए अनेक अभिकर्मक प्रयुक्त किये जाते हैं। इनमें से कुछ निम्नलिखित हैं:

(अ) हाइड्रोजन हैलाइडों तथा सांद्र हाइड्रोहैलोजन अम्लों के साथ अभिक्रियाएं : ये निर्जल परिस्थितियों में जो जल के साथ प्रतीप अभिक्रिया होने से रोकने में सहायता करती है, ऐल्कोहॉलों के साथ अभिक्रिया

करते हैं। अम्लों की अभिक्रियाशीलता $HI > HBr > HCl$ के क्रम में तथा ऐल्कोहॉलों की तृतीयक > द्वितीयक > प्राथमिक के क्रम में होती है।

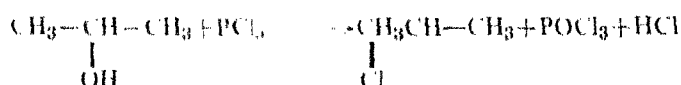
$$CH_3CH_2OH + HCl \xrightarrow{ZnCl_2} CH_3CH_2Cl + H_2O$$

$$CH_3CH_2OH + NaBr + H_2SO_4 \longrightarrow CH_3CH_2Br + H_2O + NaHSO_4$$

(ब) फॉस्फोरस तथा थायोनिल क्लोराइड के साथ अभिक्रियाएं : PBr_3 या PI_3 प्राप्त करने के लिए लाल फॉस्फोरस का Br_2 या I_2 के साथ मिश्रण लिया जाता है।

$$CH_3-\underset{\underset{OH}{|}}{CH}-CH_3 + PCl_5 \longrightarrow CH_3\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-CH_3 + POCl_3 + HCl$$

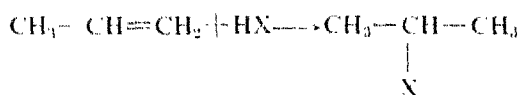
$$CH_3CH_2CH_2OH + PI_3 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2I + H_3PO_3$$

$$CH_3CH_2CH_2OH + SOCl_2 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2Cl + SO_2 + HCl$$

क्लोरो यौगिकों के विरचन में थायोनिल क्लोराइड श्रेष्ठ है, क्योंकि दोनों उपोत्पाद गैस हैं, तथा इसीलिए अन्तिम उत्पाद का परिष्करण आसान हो जाता है।

(ii) **हाइड्रोकार्बनों से ऐल्किल हेलाइड**

(अ) ऐल्केनों की हैलोजनों के साथ अभिक्रिया से मोनो-तथा पॉलि-प्रतिस्थापित उत्पादों का मिश्रण बनता है। ऐसे मिश्रणों को पृथक करना बहुत ही कठिन है।

(ब) ऐल्किल हैलाइडों को बनाने के लिए ऐल्किन हाइड्रोजन हैलाइडों को जोड़ लेती है।

$$CH_3-CH{=}CH_2 + HX \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{X}{|}}{CH}-CH_3$$

उपर्युक्त संकलन अभिक्रियाएं मार्कोनीकॉफ (Markownikoff) नियम के अनुसार घटित होती हैं (भाग I)। इस नियम के अनुसार, हाइड्रोजन हैलाइड का हाइड्रोजन भाग द्वि-आबन्ध कार्बन के साथ संलग्न हो जाता है जिस पर पहले ही अधिक हाइड्रोजन परमाणु जुड़े हुए होते हैं।

कार्बनिक परॉक्साइडों की उपस्थिति में, ऐल्किनों के साथ हाइड्रोजन ब्रोमाइड का संकलन (HCl या HI का नहीं) विभिन्न क्रियाविधि द्वारा घटित होता है तथा विभिन्न उत्पाद बनाता है। बेन्जॉयल परॉक्साइड की उपस्थिति में, हाइड्रोजन ब्रोमाइड 1—ब्रोमोप्रोपेन को मुख्य उत्पाद के रूप में बनाता है। यह संकलन प्रति-मार्कोनीकॉफ संकलन (खरेश प्रभाव) कहलाता है, क्योंकि प्राप्त यौगिक में ब्रोमीन का अभिविन्यास मार्कोनीकॉफ नियम के अनुसार आयनिक संकलन में प्राप्त यौगिक से भिन्न है।

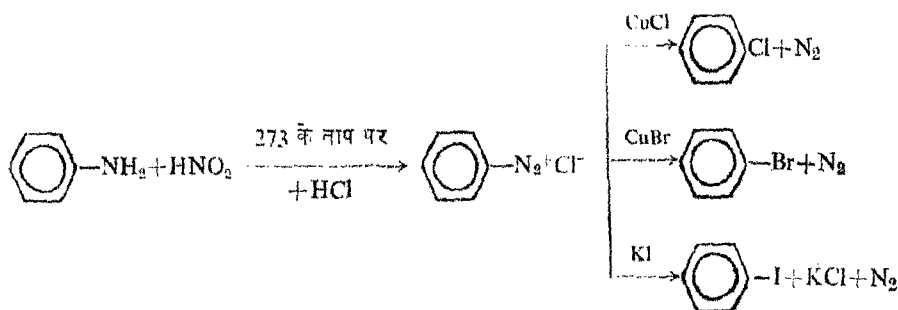
1.64 ऐरिल हैलाइडों का विरचन

ऐरोमैटिक हैलाइड फीनॉलों से विरचित नहीं किये जाते हैं, क्योंकि फीनॉली हाइड्रॉक्सिल समूह का किसी हैलोजन परमाणु द्वारा विस्थापन आसान नहीं है। वे ऐरोमैटिक ऐमीनों से सुविधापूर्वक बनाये जाते हैं। ऐरिल ऐमीनों में ऐमीनो समूह का किसी हैलोजन परमाणु द्वारा विस्थापन सीधे ही नहीं किया जा सकता। ऐमीनो यौगिकों को पहले निम्न ताप पर नाइट्रस अम्ल ($NaNO_2+HCl$ या H_2SO_4) के साथ अभिक्रिया कराई जाती है। प्राप्त डाइऐज़ोनियम लवण CuCl, CuBr या KI के साथ अभिक्रिया करके संगत ऐरिल हैलाइड बनाता है। यह अभिक्रिया विस्तारपूर्वक एकक 18 में वर्णित की जायेगी।

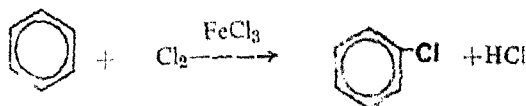
$$C_6H_5-NH_2+HNO_2 \xrightarrow[+HCl]{273\text{ के ताप पर}} C_6H_5-N_2^+Cl^-$$

$$C_6H_5-N_2^+Cl^- \xrightarrow{CuCl} C_6H_5Cl+N_2$$

$$C_6H_5-N_2^+Cl^- \xrightarrow{CuBr} C_6H_5-Br+N_2$$

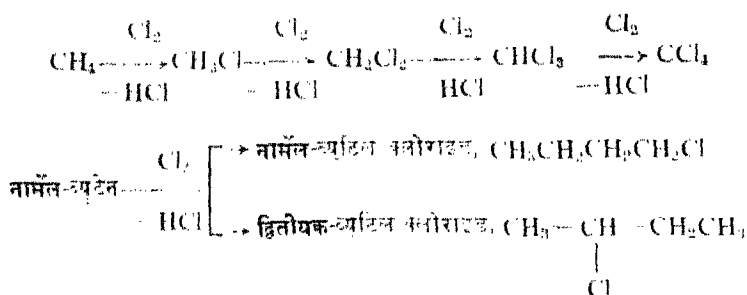
$$C_6H_5-N_2^+Cl^- \xrightarrow{KI} C_6H_5-I+KCl+N_2$$

यद्यपि यह विधि अधिक महंगी है, परन्तु प्रत्यक्ष हैलोजनीकरण पर इसका लाभ यह है कि प्राप्त उत्पाद o-तथा p-समावयवी के साथ या [illegible] या पॉलि-प्रतिस्थापित यौगिकों के साथ संदूषित नहीं होता है।

किसी ल्यूइस अम्ल को उत्प्रेरक के रूप में उपयोग करके ऐरिल हैलाइड प्रत्यक्ष हैलोजनीकरण द्वारा भी विरचित किये जा सकते हैं (भाग I)। बेन्ज़ीन वलय का प्रत्यक्ष हैलोजनीकरण ऐल्केनों के प्रत्यक्ष हैलोजनीकरण की अपेक्षा अधिक लाभदायक है। परन्तु, फ्लुओराइड तथा आयोडाइड इस विधि द्वारा प्राप्त नहीं किये जा सकते हैं। इस अभिक्रिया की क्रियाविधि भाग I में बताई जा चुकी है।

$$C_6H_6 + Cl_2 \xrightarrow{FeCl_3} C_6H_5Cl + HCl$$

16.5 औद्योगिक निर्माण

(अ) औद्योगिक पैमाने पर, ऐल्किल क्लोराइड उच्च ताप पर हाइड्रोकार्बनों के प्रत्यक्ष क्लोरोनीकरण द्वारा बनाये जाते हैं। मूल मूलक क्रियाविधि जिसके द्वारा ये अभिक्रियाएं उत्पन्न होती हैं, पहले ही भाग I में वर्णित की जा चुकी है।

$$CH_4 \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} CH_3Cl \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} CH_2Cl_2 \xrightarrow[HCl]{Cl_2} CHCl_3 \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} CCl_4$$

$$\text{नार्मल-ब्यूटेन} \xrightarrow[-HCl]{Cl_2} \begin{cases} \text{नार्मल-ब्यूटिल क्लोराइड, } CH_3CH_2CH_2CH_2Cl \\ \text{द्वितीयक-ब्यूटिल क्लोराइड, } CH_3-\underset{\underset{Cl}{|}}{CH}-CH_2CH_3 \end{cases}$$

इस प्रतिस्थापन अभिक्रिया में, समावयवीयों तथा पोलि-प्रतिस्थापित उत्पादों के मिश्रण सामान्यतया बनते हैं। चूंकि इन क्लोरीन व्युत्पन्नों में से अधिकांश औद्योगिक विलायकों के रूप में प्रयुक्त होते हैं, अतः प्रत्यक्ष क्लोरोनीकरण द्वारा प्राप्त मिश्रण उसी रूप में, व्यष्टिगत अवयवों में पृथक किये बिना ही, उपयोग किये जा सकते हैं। शुद्ध अवयव कभी-कभी प्रभाजी आसवन द्वारा पृथक किये जा सकते हैं।

(ब) कुछ असंतृप्त ऐल्किल हैलाइड जिनको बहुलकों के विरचन में अनुप्रयोग किया जाता है, प्रत्यक्ष प्रतिस्थापन के बजाए संकलन अभिक्रियाओं द्वारा प्राप्त किये जाते हैं। अतः वाइनिल क्लोराइड, $HgCl_2$ की उपस्थिति में HCl का एसीटिलीन के साथ संकलन करके प्राप्त किया जाता है (भाग I)

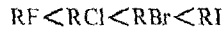
$$CH\equiv CH + HCl \longrightarrow \underset{\text{वाइनिल क्लोराइड}}{CH_2=CHCl}$$

हाइड्रोकार्बनों के फ्लुओरो व्युत्पन्नों के विरचन के लिए विधियां संगत क्लोरो या ब्रोमो यौगिकों को बनाने के लिए प्रयुक्त विधियों से बहुत कठिन है। प्रायः ऐल्केन अकार्बनिक फ्लुओराइडों के साथ अभिक्रिया करके एक या अधिक हाइड्रोजन परमाणुओं का प्रतिस्थापन करती है। आप ऐसे विरचनों के विषय में विस्तारपूर्वक अपनी बाद की कक्षाओं में पढ़ेंगे।

16.6 भौतिक गुण

ऐल्किल हैलाइडों का अणु द्रव्यमान संगत ऐल्केनों के अणु द्रव्यमानों से उच्च होता है। फलतः, इन यौगिकों के गलनांक तथा क्वथनांक मूल ऐल्केनों की अपेक्षा कई डिग्री उच्च होते हैं। ऐल्किल

हैलाइडों में उपस्थित हैलोजन के अनुसार, उनके क्वथनांकों में निम्न क्रम देखा गया है :

$$RF < RCl < RBr < RI$$

कुछ ऐल्किल हैलाइडों के भौतिक नियतांक सारणी 16.2 में दिये गये हैं।

सारणी 16.2

कुछ ऐल्किल हैलाइडों के भौतिक नियतांक

ऐल्किल मूलक का नाम	क्लोराइड		ब्रोमाइड		आयोडाइड	
	क्वथनांक (के)	293के पर घनत्व (ग्रा/सेमी³)	क्वथनांक (के)	293के पर घनत्व (ग्रा/सेमी³)	क्वथनांक (के)	293के पर घनत्व (ग्रा/सेमी³)
मेथिल	249.0	गैस	278	गैस	315	2.279
एथिल	285.5	गैस	311	1.440	345	1.933
नॉर्मल-प्रोपिल	320.0	0.890	344	1.335	375	1.747
आइसो-प्रोपिल	313.5	0.859	333	1.310	362.5	1.705
नॉर्मल-ब्यूटिल	351.5	0.884	375	1.276	403	1.617
आइसो-ब्यूटिल	342.0	0.875	364	1.261	393	1.605
द्वितीयक-ब्यूटिल	341.0	0.871	364	1.258	392	1.595
तृतीयक-ब्यूटिल	32[illegible].0	0.840	346	1.222	373*	—

*इस ताप पर वियोजित हो जाता है।

यद्यपि ऐल्किल हैलाइड स्वभाव में ध्रुवीय हैं, परन्तु जल अणुओं के साथ हाइड्रोजन आबन्धों को बनाने के लिए या जल में पहले से ही विद्यमान हाइड्रोजन आबन्धों को खंडित करने के लिए अपनी असमर्थता के कारण जल में अविलेय हैं। वे कार्बनिक विलायकों में विलेय हैं। ऐल्किल क्लोराइड सामान्यतया जल से हल्के होते हैं जबकि ऐल्किल ब्रोमाइड तथा आयोडाइड सामान्यतया जल से भारी होते हैं। मेथिल आयोडाइड सबसे अधिक सघन ऐल्किल हैलाइड है क्योंकि इस यौगिक में हाइड्रोकार्बन भाग के घनत्व-योगदान के आपेक्षिक आयोडीन का घनत्व-योगदान अत्यधिक है।

ऐरिल हैलाइडों के भौतिक गुण संगत ऐल्किल हैलाइडों के गुणों के समान हैं। वे जल, अम्लों या क्षारों में अविलेय है तथा कार्बनिक विलायकों में विलेय है। समावयवी डाइहैलोबेन्ज़ीन के क्वथनांक लगभग समान हैं (सारणी 16.3)। परन्तु इन यौगिकों के गलनांकों में पर्याप्त अन्तर है। प्रत्येक स्थिति में पैरा-समावयवी आर्थो तथा मेटा-समावयवीयों की अपेक्षा 70-100 डिग्री अधिक पर पिघलता है।

पैरा समावयवी अधिक सममित होता है तथा इसीलिए यह ठोस रूपों की क्रिस्टल-जालक में ठीक बैठने के लिए अधिक उपयुक्त है। उच्चतर अंतःक्रिस्टलीय बलों के कारण पैरा-समावयवी भी किसी दिये गये विलायक में आर्थो-समावयवीयों की अपेक्षा कम विलेय है।

सारिणी 16.3

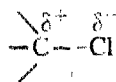
कुछ ऐरिल हैलाइडों के भौतिक नियतांक

ऐरिल हैलाइड	आर्थो		मेटा		पैरा	
	गलनांक (के)	क्वथनांक (के)	गलनांक (के)	क्वथनांक (के)	गलनांक (के)	क्वथनांक (के)
क्लोरोटाल्यूईन	236	432	225	435	281	435
ब्रोमोटाल्यूईन	246	455	233	454	301	458
आयोडोटाल्यूईन	—	479	—	484	308	484
डाइक्लोरोबेन्जीन	256	453	249	446	325	448
डाइब्रोमोबेन्जीन	279	494	266	490	360	492
डाइआयोडोबेन्जीन	300	560	308	558	402	558

16.7 रासायनिक गुण

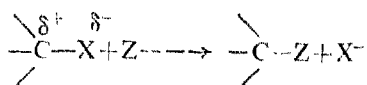
विभिन्न अभिलक्षकीय समूहों युक्त अनेक कार्बनिक यौगिक ऐल्किल हैलाइडों से बनाये जा सकते हैं। दूसरी ओर, हैलोबेन्ज़ीन तथा वाइनिल हैलाइड बहुत ही कम अभिक्रियाशील हैं तथा केवल उग्र स्थितियों में ही अभिक्रिया करते हैं, जैसे ऐल्किल हैलाइडों में कार्बन जिसके साथ हैलोजन परमाणु संलग्न है, sp^3 संकरित है, जबकि ऐरिल तथा वाइनिल हैलाइडों में यह sp^2 संकरित है।

कार्बनिक हैलोजन यौगिक ध्रुवीय स्वभाव के हैं। अधिक विद्युत-ऋणात्मक हैलोजन परमाणु सहभाजित इलेक्ट्रॉन युग्म को अपनी ओर खींचता है।

$$\rangle \overset{\delta+}{C} - \overset{\delta-}{Cl}$$

हैलोजन के चारों ओर इलेक्ट्रॉन घनत्व बढ़ जाता है तथा बन्धित कार्बन पर इलेक्ट्रॉन घनत्व न्यून हो जाता है और इसलिए वह आंशिक धन आवेश ग्रहण कर लेता है। ऐल्किल हैलाइडों के द्विध्रुव आघूर्ण 2.05 से 2.15D तक होते हैं। क्लोरोबेन्जीन का द्विध्रुव आघूर्ण 1.73D तथा वाइनिल क्लोराइड का 1.44D है।

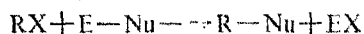
16.7-1 हैलोजन प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं

ऐल्किल हैलाइडों की प्रारूपिक अभिक्रियाएं प्रतिस्थापन अभिक्रियाएं है। इलेक्ट्रॉन समृद्ध अभिकर्मक (नाभिक-स्नेही) ऐल्किल हैलाइडों पर आक्रमण करते हैं अर्थात् उनके साथ अभिक्रिया करते हैं। दुर्बलतः क्षारकीय हैलाइड आयन विस्थापित हो जाता है। ऐसी अभिक्रियाएं जिनमें कोई प्रबल नाभिक-स्नेही स्वस्ट्रेट (कार्य द्रव) से किसी दुर्बल नाभिक-स्नेही को विस्थापित करता है, **नाभिक-स्नेही (या न्यूक्लिओफिलिक) विस्थापन अभिक्रियाएं** कहलाती हैं।

$$\overset{\delta^+}{-C}\!-\!\overset{\delta^-}{X} + Z \longrightarrow -C-Z + X^-$$

विभिन्न प्रकार के नाभिक-स्नेहियों तथा ऐल्किल हैलाइडों का उपयोग करके अनेक प्रकार के महत्वपूर्ण उत्पाद विरचित किये जा सकते है। ऐसी कुछ अभिक्रियाएं सारणी 16.4 में संक्षिप्त की गई हैं।

सारणी 16.4

ऐल्किल हैलाइडों की प्रारूपिक अभिक्रियाएं

$$RX + E-Nu \longrightarrow R-Nu + EX$$

ऐल्किल हैलाइड	अभिकर्मक E-Nu	उत्पाद R-Nu	वर्ग	अन्य उत्पाद EX
	HOH	ROH	ऐल्कोहॉल	HX
	NaOH	ROH	ऐल्कोहॉल	NaX
	NaOR	ROR	ईथर	NaX
	HOR	ROR	ईथर	HX
	KI	RI	ऐल्किल आयोडाइड	KX
RX	HNH_2	$R-NH_2$	ऐमीन	HX
	NaSH	R-SH	मर्कॅप्टैन	NaX
	HSR	R-S-R	थायोईथर	HX
	KCN	R-CN	ऐल्किल सायनाइड	KX
	AgCN	$R-N\equiv C$	ऐल्किल आइसोसायनाइड	AgX
	KNO_2	$R-NO_2$	नाइट्रोऐल्केन	KX
	$AgNO_2$	RONO	ऐल्किल नाइट्राइट	AgX

इस प्रकार ऐल्किल हैलाइड अनेक विभिन्न वर्गों के कार्बनिक यौगिकों के विरचन के लिए प्रारम्भिक पदार्थों के रूप में कार्य करते हैं। ऐल्किल हैलाइडों का नाभिक-स्नेही प्रतिस्थापन सर्वाधिक उपयोगी कार्बनिक अभिक्रियाओं में से एक है।

ऐरिल हैलाइडों की कम अभिक्रियाशीलता के कारण नाभिकरागी ऐरोमैटिक प्रतिस्थापन अभिक्रियाओं में बहुत कम महत्वपूर्ण हैं। क्लोरोबेंजीन जलीय NaOH विलयन द्वारा न्यून दाब पर तथा 575 के से ऊपर के तापों पर अभिक्रिया करके फीनॉल में परिवर्तित हो जाता है। हैलोजन के प्रति o-या p-स्थिति में नाइट्रो समूह की उपस्थिति से अभिक्रियाशीलता अत्यधिक बढ़ जाती है।

16.7-2 विहाइड्रोहैलोजनीकरण अभिक्रियाएं

ऐल्किल हैलाइडों से ऐल्कोहॉलिक KOH का उपयोग करके ऐल्कीनों के विरचन में हम इन अभिक्रियाओं के बारे में वर्णन कर चुके हैं (भाग 1)।

$$\overset{\beta}{C}H_3\overset{\alpha}{C}H_2X \xrightarrow{OH^-} CH_2=CH_2 + H_2O + X^-$$

प्राथमिक हैलाइडों द्वारा ऐल्कीन की लब्धि सर्वोपजनक है तथा द्वितीयक तथा तृतीयक हैलाइडों के साथ बहुत अच्छी है। ऐसी विहाइड्रोहैलोजनीकरण अभिक्रियाओं को β-विलोपन अभिक्रियाओं के रूप में वर्गीकृत किया जाता है क्योंकि अणु में हाइड्रोजन परमाणु β-कार्बन से विलोपित होता है।

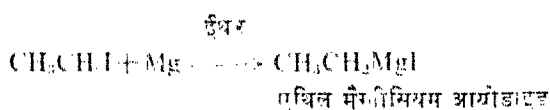
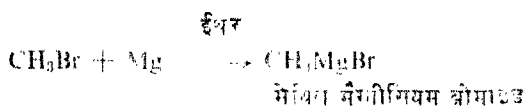
16.7-3 मैग्नीसियम के साथ अभिक्रिया

ऐथिल ईथर में किसी ऐल्किल हैलाइड के विलयन को मैग्नीशियम की छीलन पर रखने से धातु धीरे-धीरे घुल कर एक कार्बधात्विक पदार्थ, R—Mg—X बनाता है। यह अभिकर्मक विक्टर ग्रीन्यार* (Victor Grignard) द्वारा विकसित किया गया था। इन यौगिकों को उसके नाम पर **ग्रीन्यार अभिकर्मक** कहा जाता है।

$$CH_3Br + Mg \xrightarrow{\text{ईथर}} CH_3MgBr$$

मेथिल मैग्नीशियम ब्रोमाइड

$$CH_3CH_2I + Mg \xrightarrow{\text{ईथर}} CH_3CH_2MgI$$

एथिल मैग्नीशियम आयोडाइड

ऐरिल तथा वाइनिल हैलाइड भी ग्रीन्यार अभिकर्मक बनाते हैं, परन्तु ये ऐल्किल हैलाइडों की अपेक्षा कम सहजता से बनाते हैं। इन विरचनों में, ईथर के स्थान पर एक उच्च क्वथन विलायक जैसे टेट्राहाइड्रोफ्यूरेन उपयोग किया जाता है।

$$C_6H_5X + Mg \longrightarrow C_6H_5MgX$$

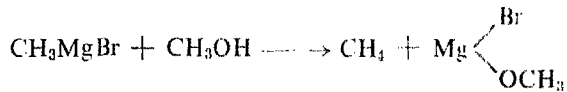
---

* ग्रीन्यार ने सन् 1912 में इस अभिकर्मक को विकसित करने के लिए नोबेल पुरस्कार प्राप्त किया।

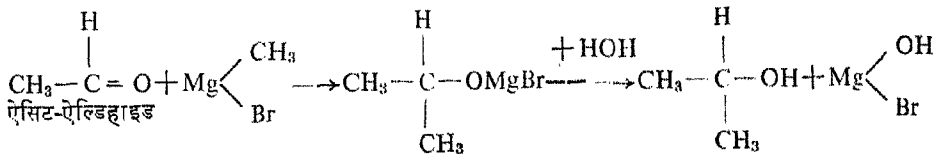
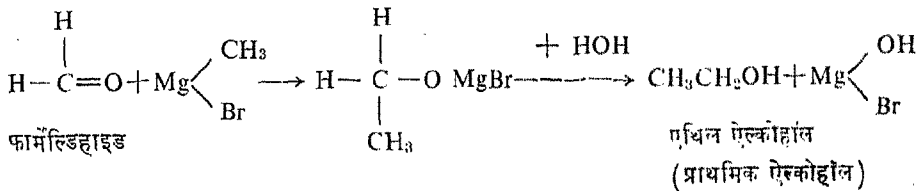
ग्रीन्यार यौगिकों में, C—Mg आबन्ध सह-संयोजक बन्ध है, परन्तु स्वभाव से अत्यन्त ध्रुवीय है।

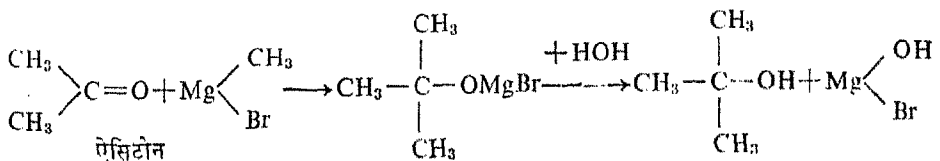
ग्रीन्यार अभिकर्मक बहुत अभिक्रियाशील होते हैं। वे जल, CO_2 तथा ऑक्सीजन सहित अनेक अकार्बनिक यौगिकों तथा विभिन्न प्रकार के कार्बनिक यौगिकों के साथ अभिक्रिया करते हैं। ग्रीन्यार अभिकर्मकों के साथ दो प्रकार की अभिक्रियाएं साधारण हैं।

(अ) सक्रिय हाइड्रोजन परमाणुओं युक्त यौगिकों जैसे ऐल्कोहॉल, जल, अम्ल, आदि के साथ अभिक्रियाएं। इन अभिक्रियाओं में ग्रीन्यार अभिकर्मक का ऐल्किल या ऐरिल समूह सक्रिय हाइड्रोजन परमाणु के साथ संयोग करके हाइड्रोजन, RH बनाता है।

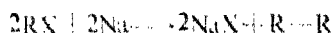
$$CH_3MgBr + CH_3OH \longrightarrow CH_4 + Mg\begin{cases} Br \\ OCH_3 \end{cases}$$

(ब) ऐल्डिहाइडों तथा कीटानों में उपस्थित कार्बोनिल समूह के साथ संकलन होने के बाद जल के साथ अभिक्रिया होती हैं।

$$\underset{\text{फार्मेल्डिहाइड}}{H-\overset{\overset{H}{|}}{C}=O} + Mg\begin{cases} CH_3 \\ Br \end{cases} \longrightarrow H-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}}-O\,MgBr \xrightarrow{+HOH} \underset{\substack{\text{एथिल ऐल्कोहॉल} \\ \text{(प्राथमिक ऐल्कोहॉल)}}}{CH_3CH_2OH} + Mg\begin{cases} OH \\ Br \end{cases}$$

$$\underset{\text{ऐसिट-ऐल्डिहाइड}}{CH_3-\overset{\overset{H}{|}}{C}=O} + Mg\begin{cases} CH_3 \\ Br \end{cases} \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}}-OMgBr \xrightarrow{+HOH} CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}}-OH + Mg\begin{cases} OH \\ Br \end{cases}$$

जैसा कि हम अगले एकक में पढ़ेंगे, यह अभिक्रिया विभिन्न प्रकार के ऐल्कोहॉल के संश्लेषण में बहुत उपयोगी है।

$$\underset{\text{ऐसिटोन}}{\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\rangle C=O} + Mg\begin{cases} CH_3 \\ Br \end{cases} \longrightarrow CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-OMgBr \xrightarrow{+HOH} CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{\overset{\overset{CH_3}{|}}{C}}-OH + Mg\begin{cases} OH \\ Br \end{cases}$$

16.7-4 सोडियम के साथ अभिक्रिया

जब कोई ऐल्किल हैलाइड शुष्क ईथर में सोडियम धातु के साथ अभिक्रिया करता है, हाइड्रोकार्बन बनाता है।

$$2RX + 2Na \rightarrow 2NaX + R-R$$

इस अभिक्रिया को **वुर्ट्स अभिक्रिया (Wurtz reaction)** कहते हैं।

16.7-5 अपचयन

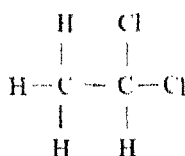
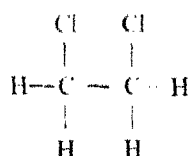
ऐल्किल हैलाइड उपयुक्त अपचायकों (जैसे HI + P, H_2 + उत्प्रेरक, Zn + HCl, आदि) का उपयोग करके ऐल्केन में परिवर्तित हो जाते हैं।

16.8 पॉलि हेलोजन व्युत्पन्न

ऐल्किल हैलाइड मूलतः हाइड्रोकार्बनों के मोनोहैलोजन प्रतिस्थापनिक व्युत्पन्न हैं, प्रति अणु एक से अधिक हैलोजन परमाणुओं युक्त कुछ अन्य हैलोजन व्युत्पन्न भी उपयोगी यौगिक हैं। इनको सामूहिक रूप से बहु-हैलोजन (या पॉलिहैलोजन) व्युत्पन्न कहते हैं। इस श्रेणी के कुछ यौगिक जो व्यापारिक रूप में लाभदायक हैं, निम्नलिखित हैं।

16.8-1 डाइक्लोरोएथेन

दो डाइक्लोरोएथेन सम्भव हैं 1, 1-डाइक्लोरोएथेन तथा 1, 2-डाइक्लोरोएथेन। प्रथम प्रकार के यौगिक में दोनों क्लोरीन परमाणु एक ही कार्बन के साथ संलग्न हैं, जैसे CH_3-CHCl_2 तथा बाद के यौगिक में दोनों क्लोरीन परमाणु कार्बन परमाणुओं के साथ जुड़े हुए होते हैं, CH_2Cl-CH_2Cl।

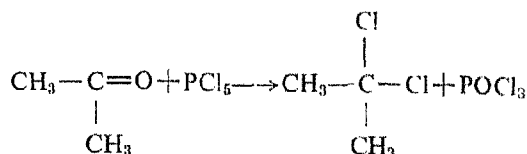
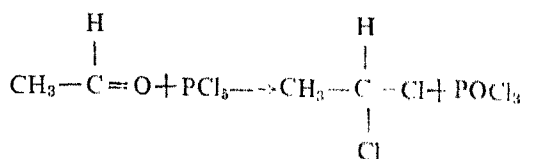
```
    H    Cl                    Cl    Cl
    |    |                     |     |
H - C  - C - Cl            H - C  -  C - H
    |    |                     |     |
    H    H                     H     H
```

1, 1-डाइक्लोरोएथेन
या (जेमिनैल या जेम-डाइक्लोरोएथेन
या (एथिलिडीन क्लोराइड)

1, 2-डाइक्लोरोएथेन
या (विसिनैल या विक-डाइक्लोरोएथेन)
या (एथिलिन क्लोराइड)

द्विप-प्रतिस्थापित हैलोजन यौगिक जिनमें दोनों प्रतिस्थापी हाइड्रोकार्बन शृंखला के एक ही कार्बन परमाणु के साथ जुड़े होते हैं, ऐल्किलिडीन हैलाइड कहलाते हैं। प्रतिस्थापियों की इस स्थिति को **जेमिनैल** (geminal) स्थिति भी कहते हैं। अतः 1, 1-डाइक्लोरोएथेन को जेम (gem)-डाइक्लोरोएथेन

तथा एथिलिडीन क्लोराइड भी कहते हैं। जब दो हैलोजन परमाणु आसन्न कार्बन परमाणुओं के साथ जुड़े होते हैं, तो इस स्थिति को **संनिध** या **विसिनैल**(vicinal)स्थिति कहते हैं तथा इस प्रकार के हैलाइडों को ऐल्किलीन हैलाइड कहते हैं। अतः 1, 2-डाइक्लोरोएथेन को विक-डाइक्लोरोएथेन तथा एथिलीन क्लोराइड भी कहा जाता है।

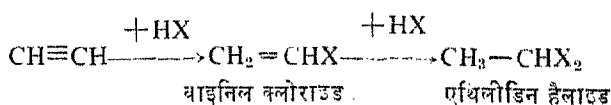
ऐल्डिहाइडों या कीटॉनों की फ़ॉस्फोरस पेन्टाहैलाइडों के साथ अभिक्रिया करके **ऐल्किलीडिन हैलाइड** बनाये जाते हैं।

$$CH_3-\overset{\overset{H}{|}}{C}=O+PCl_5\longrightarrow CH_3-\overset{\overset{H}{|}}{\underset{\underset{Cl}{|}}{C}}-Cl+POCl_3$$

$$CH_3-\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}=O+PCl_5\longrightarrow CH_3-\overset{\overset{Cl}{|}}{\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}}-Cl+POCl_3$$

आइसो-प्रोपिलीडिन क्लोराइड

वे ऐसीटिलीन के साथ हाइड्रोजन हैलाइडों को जोड़ करके भी बनाये जा सकते हैं।

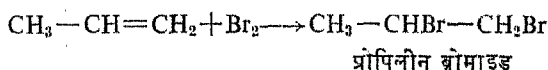
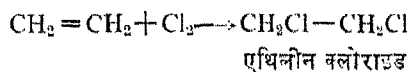
$$CH\equiv CH\xrightarrow{+HX}CH_2=CHX\xrightarrow{+HX}CH_3-CHX_2$$

वाइनिल क्लोराइड　　　एथिलीडिन हैलाइड

ऐल्किलीन हैलाइड ओलिफ़िनों के साथ हैलोजन को जोड़ करके बनाये जाते हैं।

$$CH_2=CH_2+Cl_2\longrightarrow CH_2Cl-CH_2Cl$$

एथिलीन क्लोराइड

$$CH_3-CH=CH_2+Br_2\longrightarrow CH_3-CHBr-CH_2Br$$

प्रोपिलीन ब्रोमाइड

एथिलीन क्लोराइड 357 के ताप पर उबलता है तथा एथिलीडिन क्लोराइड 330 के ताप पर उबलता है। प्रथम यौगिक जल-अपघटन पर डाइहाइड्रिक ऐल्कोहॉल, ग्लाइकोल बनाता है तथा बाद का यौगिक जल-अपघटन पर अस्थायी 1, 1-डाइहाइड्रोक्सीएथेन बनाता है जिसमें दो OH समूह एक ही कार्बन परमाणु के साथ जुड़े होते हैं। ऐसे सभी पदार्थ जल का एक अणु निकालते हैं तथा इस स्थिति में जल-अपघटन का उत्पाद ऐसिटैल्डिहाइड, CH_3CHO प्राप्त[illegible]।

16.8-2 हैलोफार्म

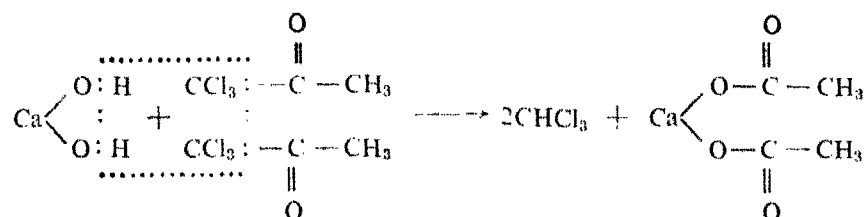
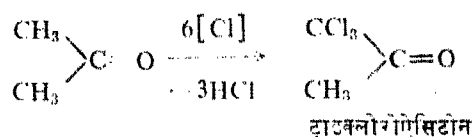
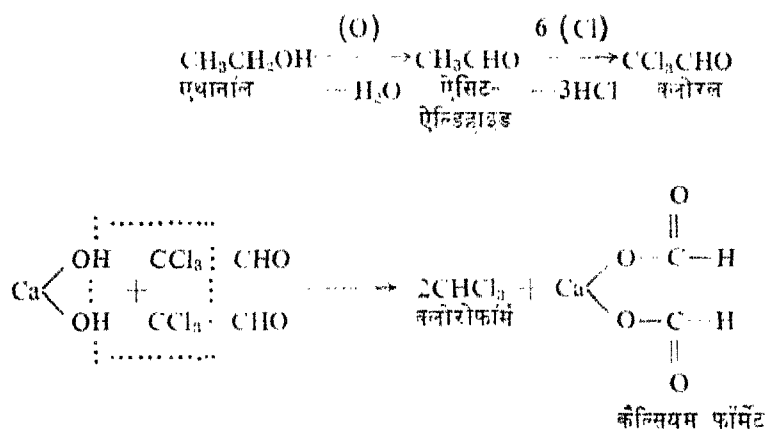
ये मेथेन के त्रिहैलोजन व्युत्पन्न हैं। $CHCl_3$, $CHBr_3$ तथा CHI_3 को क्रमशः **क्लोरोफॉर्म, ब्रोमोफॉर्म** तथा **आयोडोफॉर्म** कहा जाता है।

क्लोरोफॉर्म, एथिल ऐल्कोहॉल या ऐसिटोन से क्लोरीन तथा क्षार की अभिक्रिया द्वारा अथवा विरंजक चूर्ण के साथ आसवन करके बनाया जाता है। ये अभिकर्मक ऑक्सीकरण, क्लोरीनीकरण तथा जल-अपघटन तीनों प्रकार के कार्य करते हैं। जटिल अभिक्रियाओं को निम्न प्रकार के स्टाइकियोमीट्री चरणों द्वारा निरूपित किया जाता है।

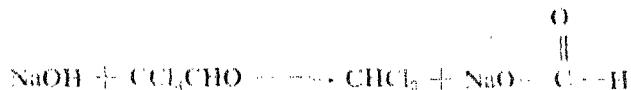
$$\underset{\text{एथानॉल}}{CH_3CH_2OH} \xrightarrow[-H_2O]{(O)} \underset{\text{ऐसिटऐल्डिहाइड}}{CH_3CHO} \xrightarrow[-3HCl]{6(Cl)} \underset{\text{क्लोरल}}{CCl_3CHO}$$

$$Ca\begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + \begin{matrix} CCl_3 \cdot CHO \\ CCl_3 \cdot CHO \end{matrix} \longrightarrow \underset{\text{क्लोरोफॉर्म}}{2CHCl_3} + \underset{\text{कैल्सियम फॉर्मेट}}{Ca\begin{matrix} O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-H \\ O-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-H \end{matrix}}$$

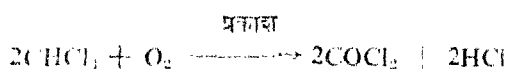
$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C=O \xrightarrow[-3HCl]{6[Cl]} \underset{\text{ट्राइक्लोरोऐसिटोन}}{\begin{matrix} CCl_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>C=O}$$

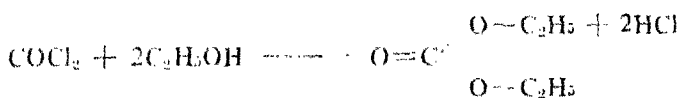
$$Ca\begin{matrix} O:H \\ O:H \end{matrix} + \begin{matrix} CCl_3:-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 \\ CCl_3:-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-CH_3 \end{matrix} \longrightarrow 2CHCl_3 + Ca\begin{matrix} O-\overset{O}{\overset{\|}{C}}-CH_3 \\ O-\underset{O}{\underset{\|}{C}}-CH_3 \end{matrix}$$

NaOH तथा क्लोरीन की उपस्थिति में भी अभिक्रियाओं को इसी प्रकार अभिव्यक्त किया जाता है। शुद्ध क्लोरोफॉर्म के निश्चेतक गुण को प्राप्त करने के लिए, पहले क्लोरल को पृथक रूप से बनाया जाता

है तथा उसके बाद जलीय NaOH विलयन के साथ आसवित किया जाता है। क्लोरल को क्लोरल हाइड्रेट, $CCl_3CHO.H_2O$ जैसे जलयोजित रूप में संचित किया जाता है।

$$NaOH + CCl_3CHO \longrightarrow CHCl_3 + NaO-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-H$$

क्लोरोफार्म भारी, रंगहीन, वाष्पशील द्रव (क्वथनांक, 334के) है। यह गन्ध तथा स्वाद में मीठा-सा होता है तथा जल में प्रायः अविलेय है। यह तेलों, वसाओं, गोंद तथा रेजिनों के लिए उत्तम विलायक है। क्लोरोफार्म-वाष्प का अन्तःश्वसन (inhalation) बेहोशी उत्पन्न करता है। इसको जलाना कठिन है।

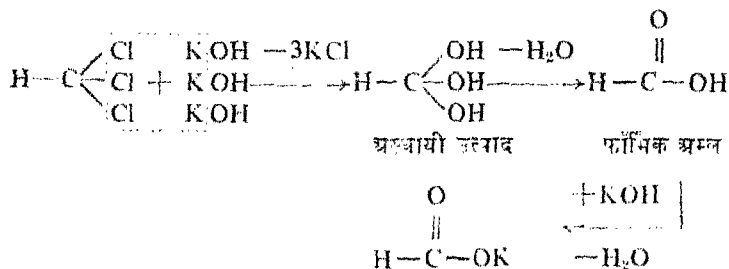
प्रकाश की उपस्थिति में यह धीरे-धीरे वायु द्वारा ऑक्सीकृत होकर विषैला पदार्थ बनाता है जिसको फॉसजीन या कार्बोनिल क्लोराइड, $COCl_2$ कहते हैं।

$$2CHCl_3 + O_2 \xrightarrow{\text{प्रकाश}} 2COCl_2 + 2HCl$$

क्लोरोफार्म को भूरे रंग की बोतलों में पूर्णतया ऊपर तक भर दिया जाता है ताकि यह वायु के सम्पर्क में न रहे। इस प्रकार क्लोरोफार्म के ऑक्सीकरण की अभिक्रिया अधिकांशतः नहीं होने दी जाती है। क्लोरोफार्म के साथ थोड़ा-सा एथेनॉल मिलाकर, $COCl_2$ का बनना रोका जा सकता है तथा यह इसको अ-वाष्पशील एथिल कार्बोनेट के रूप में जमा देता है।

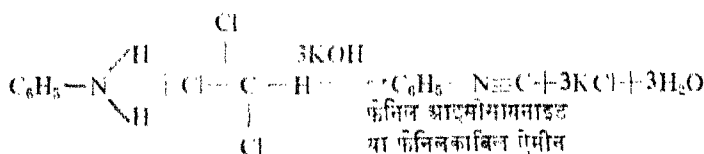
$$COCl_2 + 2C_2H_5OH \longrightarrow O{=}C\begin{matrix}\diagup O-C_2H_5 \\ \diagdown O-C_2H_5\end{matrix} + 2HCl$$

निश्चेतक (anaesthetic) के रूप में प्रयुक्त होने वाले क्लोरोफार्म को $AgNO_3$ विलयन के साथ अवक्षेप नहीं देना चाहिए।

क्लोरोफार्म तथा दूसरे हैलोफॉर्मों को क्षारों के सांद्र जलीय या एथेनॉलिक विलयनों के साथ उबाल करके जल-अपघटित किया जा सकता है :

$$H-C\begin{matrix}\diagup Cl \\ -Cl \\ \diagdown Cl\end{matrix} + \begin{matrix}KOH \\ KOH \\ KOH\end{matrix} \xrightarrow{-3KCl} \underset{\text{अस्थायी उत्पाद}}{H-C\begin{matrix}\diagup OH \\ -OH \\ \diagdown OH\end{matrix}} \xrightarrow{-H_2O} \underset{\text{फॉर्मिक अम्ल}}{H-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH}$$

$$\underset{\text{फॉर्मिक अम्ल}}{H-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OH} \xrightarrow[-H_2O]{+KOH} H-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-OK$$

क्लोरोफार्म का ऐल्कोहाली पोटाश की उपस्थिति में किसी प्राथमिक ऐमीन के साथ थोड़ा गर्म करके अप्रिय गन्ध युक्त **आइसोसायनाइड या कार्बिलऐमीन** बनता है। यह अभिक्रिया प्राथमिक ऐमीन तथा क्लोरोफार्म के लिए **कार्बिलऐमीन परीक्षण** के रूप में जानी जाती है। दूसरे हैलोफार्म भी इसी प्रकार अभिक्रिया करते हैं। हैलोफार्मों के साथ अभिक्रियाओं के लिए प्रायः ऐनिलीन को प्राथमिक ऐमीन के रूप में लिया जाता है।

$$C_6H_5-N\begin{matrix}H\\H\end{matrix} + Cl-\underset{Cl}{\overset{Cl}{C}}-H \xrightarrow{3KOH} C_6H_5-N\equiv C + 3KCl + 3H_2O$$

फेनिल आइसोसायनाइड
या फेनिलकार्बिल ऐमीन

हैलोफार्म, जब सिल्वर चूर्ण के साथ गर्म किए जाते हैं, हैलोजन परमाणुओं को निकाल कर ऐसीटिलीन बनाते हैं।

$$2CHX_3 + 6Ag \longrightarrow CH\equiv CH + 6AgX$$

आयोडोफार्म परीक्षण : आयोडोफार्म के बनने की अभिक्रिया ऐसिटैल्डिहाइड तथा उन सभी कीटोनों के लिए जिनमें मेथिल समूह के साथ जुड़ा होता है, परीक्षण के रूप में प्रयुक्त होती है। मेथेनॉल यह परीक्षण नहीं देता है। उस पदार्थ को जिसका परीक्षण करना होता है, सोडियम कार्बोनेट (दुर्बल क्षार) के जलीय विलयन तथा आयोडीन के साथ 333 के ताप तक गर्म करके यह परीक्षण किया जाता है। यदि ऊपर लिखे गए पदार्थों में से कोई भी एक उपस्थित है, तो आयोडोफार्म का पीला क्रिस्टलीय अवक्षेप जो अपने रूप तथा गंध की वजह से आसानी से पहचाना जाता है, बनेगा। आयोडोफार्म के लिए भी अभिक्रिया उसी प्रकार लिखी जाती है जैसा कि क्लोरोफार्म के लिए लिखी गई है।

$$RCOCH_3 + 3I_2 + 4NaOH \longrightarrow CHI_3 + RCOONa + 3\,NaI + 3H_2O$$

16.8-3 कुछ क्लोरो विलायक तथा कीटनाशी

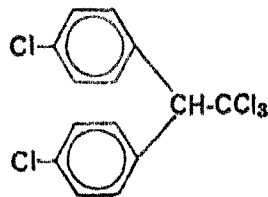
कार्बन टेट्राक्लोराइड या टेट्राक्लोरोमेथेन (CCl_4) व्यापारिक रूप में महत्वपूर्ण विलायक है। इसका क्वथनांक 350के है। यह प्रायोगिक रूप से जल में अविलेय है तथा अधिकांश कार्बनिक पदार्थों का लिए उत्तम विलायक है। इसकी वाष्प भारी, अज्वलनशील तथा स्थायी है। यह **पाइरीन** नाम से अग्निशामक (fire extinguisher) के रूप में इस्तेमाल किया जाता है। अग्नि के सम्पर्क में यह कुछ विषैला पदार्थ, फासजीन ($COCl_2$) बनाता है। अतः जब पाइरीन को अग्निशामक के रूप में उपयोग किया जाता है, सावधानी रखना अति आवश्यक है।

वेस्ट्रॉन या ऐसीटिलीन टेट्राक्लोराइड, $CHCl_2\cdot CHCl_2$, भारी अज्वलनशील non-inflammable) द्रव्य है, जो 419के पर उबलता है। यह तैल, पेन्ट, वार्निश, रबड़, आदि पदार्थों के लिए एक उत्तम विलायक है।

वेस्ट्रोसॉल या ट्राइक्लोरोएथिलीन, $CHCl=CCl_2$ क्लोरोफॉर्म की अपेक्षा अच्छा विलायक है तथा क्वथनांक ([illegible]) अपेक्षाकृत कम होता है। यह कपड़ों को निर्जल धुलाई में उपयोगी है।

फ्रेऑन या डाइक्लोरोडाइफ्लुओरोमेथैन, CCl_2F_2 निराविष (non-toxic), अज्वलनशील, तथा आसानी से द्रवणीय गैस है जो प्रशीतक (refrigerent) के रूप में तथा एरोसालों एवं फ़ोमों में नोदक (propellent) के रूप में प्रयुक्त की जाती है।

डी. डी. टी. महत्वपूर्ण व्यापारिक कीटनाशी है। यह 2, 2-बिस-(p-क्लोरोफेनिल)-1,1,1-ट्राइक्लोरोएथेन है।

Cl– C₆H₄ / Cl– C₆H₄ > CH-CCl_3

डी. डी. टी.

इसके प्रारम्भिक नाम डाइक्लोरो डाइफेनिल ट्राइक्लोरोएथेन के आधार पर ही इसका व्यापारिक नाम डी.डी.टी. (D.D.T.) रखा गया था (यद्यपि यह नाम गलत है)।

बी. एच. सी. (बेन्जीन हेक्सा क्लोराइड) या हेक्साक्लोरो साइक्लोहेक्सेन, $C_6H_6Cl_6$ एक महत्वपूर्ण कृषि-पीडकनाशी (pesticide) है, जो मुख्यतया मिट्टी से दीमक (श्वेत चींटी) को नष्ट करने के लिए इस्तेमाल किया जाता है। यह अनेक त्रिविम समावयवीयों में पाया जाता है। केवल γ (गामा)—समावयवी ही अच्छा कीटनाशीय प्रभाव रखता है। इसके दूसरे व्यापारिक नाम **गैमेक्सन, लिन्डेन** तथा 666 भी हैं। इसके अणु दूसरे समावयवीयों की अपेक्षा लघु होते हैं। यह जल में कुछ-कुछ विलेय है। हेक्साक्लोरो बेन्जीन, C_6Cl_6 जल में अविलेय है तथा बहुत दुर्बल कीटनाशी है।

क्लोर्डेन या **क्लोर्डेम** एक दूसरा क्लोरो-कीटनाशी है। यह क्लोरीनित हेक्साहाइड्रोमेथैनोइंडेन है।

इन कीटनाशियों को उपयोग करते समय हमें बहुत सावधानी रखनी चाहिए, क्योंकि ये मानव जाति तथा जीवों के लिए भी बहुत विषैले है और खराब बात तो यह है कि वे हमारे शरीर में संचित हो जाते हैं तथा आखिर में अ-उपचार्य क्षति उत्पन्न करते है।

16.9 हैलोजन अभिज्ञान

किसी कार्बनिक यौगिक में हैलोजन की उपस्थिति अनेक तरीकों से अभिज्ञात की जाती है। किसी एकल बन्धित कार्बन परमाणु के साथ जो अणु में एकल आबन्धों द्वारा दूसरे कार्बन परमाणुओं

के साथ जुड़ा होता है, [illegible] से जलीय तथा ऐल्कोहॉली क्षारों, अमोनिया तथा एल्कॉक्साइड जैसे [illegible] करके [illegible] विशेष हैलाइड बनाते हैं। ये हैलाइड, $AgNO_3$ [illegible] $AgNO_3$ का ऐल्कोहॉली विलयन गर्म करने पर [illegible] हैलाइडों के [illegible] देता है।

अतः हैलोजन किसी [illegible] कार्बन [illegible] से जुड़ा हो जो किसी दूसरे कार्बन परमाणु के साथ द्विआबन्ध द्वारा बन्धित होता है, [illegible] किसी भी अभिकर्मकों के साथ आसानी से अभिक्रिया नहीं करेगा।

परन्तु सभी हैलोजन [illegible] धातु के साथ अभिक्रिया करके [illegible] हैलाइड बनाते हैं (भाग I, परिच्छेद 19.2)।

प्रश्न

16.1 निम्नलिखित को समझाइये :

(i) ध्रुवण घूर्णकता,
(ii) विशिष्ट घूर्णन,
(iii) सममिति केन्द्र,
(iv) वियोजन,
(v) रेसिमिक रूपान्तरण,
(vi) ध्रुवणमापी,
(vii) दर्पण तल
(viii) रेसिमीकरण,
(ix) संरूपण (विन्यास),
(x) एकवर्णी प्रकाश,
(xi) मेसो-समावयवी, तथा
(xii) ध्रुवित प्रकाश

16.2 निम्नलिखित यौगिकों में से कौन से ध्रुवण घूर्णक यौगिक हैं ?

(i) नॉर्मल-ब्यूटेनॉल,
(ii) 4-हाइड्रॉक्सी हेप्टेन,
(iii) 2-क्लोरोब्यूटेन, तथा
(iv) 3-क्लोरोपेन्टेन

16.3 निम्नलिखित को समझाइये :

(i) ज्यामितीय समावयवीयों के भौतिक गुण भिन्न-भिन्न होते हैं जबकि प्रकाशिक समावयवीयों के भौतिक गुण समान होते हैं।

(ii) ऐलिल क्लोराइड ($CH_2{=}CH{-}CH_2Cl$), प्रोपिल क्लोराइड की अपेक्षा अधिक आसानी से जल-अपघटित होता है।

(iii) [illegible]

(iv) [illegible] ऐल्कोहॉली KOH [illegible] के रूप में प्राप्त होती है।

16.4 निम्नलिखित यौगिकों में से प्रत्येक के लिए कितने ध्रुवण घूर्णक समावयवी सम्भव हैं ?

(i) $CH_3-CH(Cl)-CH(Cl)-CH_3$ (ii) $CH_3-CH(Cl)-CH_2-CH_2-CH(Cl)-CH_3$

(iii) $CH_3-CH(Cl)-CH_2-CH_3$, (iv) $CH_3-CH(Cl)-CH_3$ तथा

(v) CH_3-CH_2-Cl (i.e. $CH_3-C(H)(H)-Cl$)

16.5 किसी यौगिक के लिए जिसका अणु सूत्र, $C_5H_{11}Br$ है, सभी सम्भव संरचनाओं को लिखिए। आई. यू. पी. ए. सी. नाम पद्धति के अनुसार इनके नाम लिखिए। इस यौगिक के कितने ध्रुवण घूर्णक समावयवी सम्भव है ?

16.6 ऐल्किल क्लोराइडों के विरचन की चार विधियों का वर्णन कीजिए। उद्योग में विलायकों के रूप में प्रयुक्त होने वाले कार्बनिक हैलोजन यौगिक क्लोराइड होते हैं, ब्रोमाइड नहीं, इसको कारण सहित समझाइए।

16.7 आप निम्नलिखित को किस प्रकार रूपान्तरित करेंगे।

(i) बेन्जीन ———→ *m*-नाइट्रोक्लोरोबेन्जीन

(ii) बेन्जीन ———→ *o*-नाइट्रोक्लोरोबेन्जीन

(iii) टॉलूइन ———→ बेन्जिल क्लोराइड

(iv) $CH_3-CH(OH)-CH_3 \longrightarrow CH_3CH_2CH_2Br$

(v) नॉर्मल-प्रोपेनॉल ———→ 1-नाइट्रोप्रोपेन

(vi) $CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}H=CH_2 \longrightarrow CH_3-\underset{\displaystyle CH_3}{\underset{|}{C}}H-CH_2-CN$

(vii) एथिल क्लोराइड ⟶ $C_2H_5NH_2$

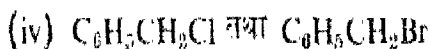
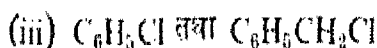
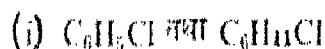
(viii) नॉर्मल-प्रोपिल ब्रोमाइड ⟶ आइसो-प्रोपिल ब्रोमाइड

16.8 निम्नलिखित में आप किस प्रकार पहचान करेंगे (रासायनिक परीक्षण दीजिए) :

(i) C_6H_5Cl तथा $C_6H_{11}Cl$

(ii) $CH_3CH_2CH_2Br$ तथा $CH_2=CH-CH_2Br$

(iii) C_6H_5Cl तथा $C_6H_5CH_2Cl$

(iv) $C_6H_5CH_2Cl$ तथा $C_6H_5CH_2Br$

16.9 2-क्लोरो ब्यूटेन को आप किस प्रकार निम्नलिखित यौगिकों में रूपान्तरित करेंगे :

(i) द्वितीयक-ब्यूटिल एथिल ईथर,

(ii) 2-ब्यूटेनॉल,

(iii) 2-ब्यूटीन

(iv) 2-ऐमीनो ब्यूटेन,

(v) 2-नाइट्रोब्यूटेन,

(vi) नॉर्मल-ब्यूटेन, तथा

(vii) 3, 4-डाइमेथिल हैक्सेन ।